

Plasmapolymerisation siliziumbasierter Schichten zum Korrosionsschutz von Leiterplatten:

**Schicht- und Prozessentwicklung an einem Reaktorkonzept
für die industrielle Elektronikfertigung**



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

**Dissertation
von Fabian Utzmann, M.Sc.**

Erstgutachter:
Zweitgutachterin:

Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold
Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2020

Utzmann, Fabian: Plasmapolymerisation siliziumbasierter Schichten zum Korrosionsschutz von Leiterplatten: Schicht- und Prozessentwicklung an einem Reaktor-konzept für die industrielle Elektronikfertigung

Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-114180

Tag der Einreichung: 23. Januar 2020
Tag der mündlichen Prüfung: 07. April 2020

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

Erklärung

23. Januar 2020

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

(Utzmann, Fabian)

Erklärung der Übereinstimmung

23. Januar 2020

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

(Utzmann, Fabian)

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit ist im Zeitraum von Oktober 2016 bis Oktober 2019 entstanden. Ich möchte mich hiermit bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich mit Rat und Tat unterstützt haben.

Mein höchster Dank gilt hierbei Herrn PROF. DR.-ING. DIPL.-KFM. BASTIAN J. M. ETZOLD, der die wissenschaftliche Betreuung übernommen hat. Als Doktorvater stand er mir stets mit höchst hilfreichen Anregungen zur Seite und gewährte mir darüber hinaus den notwendigen Freiraum, um meine Dissertation extern bei der Forschungs- und Entwicklungseinheit CORPORATE TECHNOLOGY (CT) der SIEMENS AG in Erlangen anfertigen zu dürfen.

Daneben bedanke ich mich ebenso sehr bei Frau PROF. DR. ANNETTE ANDRIEU-BRUNSEN für die Übernahme des Korreferats.

Weiterhin möchte ich Herrn DR. FLORIAN EDER mit größtem Dank nennen, der das zugrundeliegende Forschungsprojekt überhaupt erst ermöglicht hat. Ebenso bedanke ich mich vielmals bei den Herren DR. MAREK MALEIKA, DR. FELIX NTOURMAS, DR. KLAUS HÖHN, SVEN BÖHLER sowie bei DR. SVEN PIHALE. Durch wegweisende fachliche Diskussionen haben sie meine Arbeit beeinflusst und bereichert.

Darüber hinaus bedanke ich mich vielmals bei Herrn DR. DIETER HEINL für die großzügige finanzielle Unterstützung sowie die herzliche Aufnahme in die Research Group.

Ich danke allen beteiligten Kollegen aus den Geschäftseinheiten mit Leiterplatten-Fertigung, die durch ihr großes Interesse maßgeblich zur Förderung meiner Arbeit beigetragen haben.

Für das handwerkliche Geschick und seine Unterstützung möchte ich Herrn ERICH BAUERN-SCHMIDT danken, den ich neben Frau JUDITH MEHRINGER in Stellvertretung aller sehr freundlichen und hilfsbereiten Arbeitskollegen/-innen der Abteilung kennenlernen durfte.

Weiterhin danke ich meinen Promotionskollegen der SIEMENS AG für den wissenschaftlichen Erfahrungsaustausch sowie Herrn FLORIAN KNAUS vom ERNST-BERL-INSTITUT FÜR TECHNISCHE UND MAKROMOLEKULARE CHEMIE für die Zusammenarbeit im gemeinsamen Forschungsvorhaben und insbesondere für die Durchführung der elektrochemischen Korrosionstests.

Herrn DR. PETER BINDE von der Firma DR. BINDE INGENIEURE DESIGN & ENGINEERING GMBH sowie Herrn MATTHIAS CORDUAN danke ich für die Beratung zu meinen elektrostatischen Simulationen.

Besonderer Dank gebührt meiner Freundin ANJA für ihre große Geduld und liebevolle Unterstützung, meinen Freunden und v. a. meinen Eltern, die mich immer bestärkt und gefördert haben, sowie meinem Bruder JOHANNES, der mir stets die wichtigen Dinge des Lebens vor Augen hält.

Publikationen

Im Rahmen und Zeitraum dieser Promotionsarbeit entstanden nachfolgende Innovationen und wissenschaftliche Publikationen. Einzelne Auszüge, der veröffentlichten Fachbeiträge, sind dabei Bestandteil der vorliegenden Doktorarbeit.

Erfindungs-/Patentanmeldungen:

- M. CORDUAN und F. UTZMANN, “Concept and device for AP plasma assisted manufacturing of superconductors“, SIEMENS AG, Internes Aktenzeichen 2019E20125 DE (Eingangsdatum 14.08.2019)
- M. CORDUAN und F. UTZMANN, “Verfahren zur Fertigung einer isolierten supraleitenden Spule, isolierte supraleitende Spule, elektrische Maschine und hybridelektrisches Luftfahrzeug“, SIEMENS AG, Internes Aktenzeichen 2019E13149 DE (Eingangsdatum 17.05.2019)
- F. UTZMANN, S. BÖHLER und F. EDER, “Vorrichtung und Verfahren zur Reinigung der Oberflächen von Rohrrinnenseiten“, SIEMENS AG, Internes Aktenzeichen 2018E25893 DE (Eingangsdatum: 13.11.2018)
- F. UTZMANN S. KALLENBERG und C. KÜHN, “Biopolymeres Conformal Coating“, SIEMENS AG, Internes Aktenzeichen 2018E25760 DE (Eingangsdatum 12.11.2018)
- F. UTZMANN und F. EDER, “Werkstückträger zum Halten eines zu beschichtenden Bauteils, Verwendung eines solchen Werkstückträgers sowie Vorrichtung und Verfahren zum Beschichten eines Bauteils“, SIEMENS AG, Internes Aktenzeichen 2018E22630 DE (Eingangsdatum 13.09.2018)
- C. KUEHN und F. UTZMANN, “Verfahren und Vorrichtung zur in-situ Plasma-Aktivierung von 3D-Druck Halbzeugen“, SIEMENS AG, Internes Aktenzeichen 2018E18769 DE (Eingangsdatum 20.08.2018)
- F. NTOURMAS und F. UTZMANN, “Vorrichtung zum Beschichten eines Bauelements sowie Reinigungseinrichtung und Verfahren zum Reinigen einer Beschichtungseinrichtung zum Beschichten wenigstens eines Bauelements“, SIEMENS AG, Internes Aktenzeichen 2018E17998 DE (Eingangsdatum 27.07.2018)

Konferenz-/Posterbeiträge:

- F. KNAUS, F. UTZMANN, P. MICHAELIS, F. EDER und B. J. M. ETZOLD, “Investigation of gas transport through PECVD-SiO₂ protection layers“, Annual Meeting on Reaction Engineering in Würzburg und 31. Deutsche Zeolith-Tagung in Dresden (2019)
 - F. UTZMANN, F. KNAUS, B. J. M. ETZOLD und F. EDER, “Plasma-polymerized thin films for protection of electronic circuit boards – a current R&D approach“, 8th NRW Nano Conference - Innovations in Materials and Applications in Dortmund (2018)
-

-
- F. UTZMANN, B. J. M. ETZOLD und F. EDER, “Coatings from non-equilibrium low temperature plasma for corrosion protection of electronic assemblies”, 28th Symposium on Plasma Physics and Technology in Prag (2018)
 - F. UTZMANN, F. EDER und B. J. M. ETZOLD, “Protective coating for electronic assemblies against environmental influences - a high throughput low pressure plasma process for in-line integration”, 82nd Annual Conference of the DPG and DPG Spring Meeting in Erlangen (2018)

Betreute Masterarbeit:

Im Rahmen und Zeitraum dieser Promotionsarbeit wurde zudem eine Masterarbeit mitbetreut. Entnommene Inhalte dieser Arbeit sind im Kapitel 2 (Stand der Technik) beschrieben und mit einem Literaturverweis gekennzeichnet.

- D. SCHÖPE, “Untersuchungen zur Oberflächenreinigung und -aktivierung im Niederdruckplasma sowie deren Eignung für elektronische Baugruppen”, SIEMENS AG in Kooperation mit der FAKULTÄT WERKSTOFFTECHNIK DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE NÜRNBERG GEORG SIMON OHM (2018)
-

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Symbolverzeichnis	VI
1 Einleitung und Motivation	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Korrosion von elektronischen Baugruppen und verwendete Prozesse zur Schutzschichtabscheidung	3
2.1.1 Aufbau einer elektronischen Baugruppe	3
2.1.2 Korrosionsursachen und -mechanismen.....	4
2.1.3 Schutzschichtabscheidung	6
2.1.4 Prüfverfahren.....	10
2.2 Allgemeine Grundlagen der Oberflächen- und Dünnschichttechnologie	12
2.3 Grundlagen der Plasmabehandlung und -beschichtung.....	13
2.3.1 Plasmaerzeugung und -eigenschaften	13
2.3.2 Plasmareinigung und -aktivierung	15
2.3.3 Plasmapolymerisation und plasmapolymere Schichten im Überblick.....	17
2.4 Niederdruckplasmapolymerisation siliziumbasierter Schichten	23
2.4.1 Reaktorkonzepte	23
2.4.2 Präkursoren und weitere Einflussgrößen	25
2.4.3 Eigenschaften der $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten	29
3 Zielsetzung und Umfang der Arbeit	32
4 Experimentelles zur Abscheidung und Prüfung der Schichten	33
4.1 Niederdruck-Plasmaanlage und Prozesstechnik	33
4.1.1 Fließschema und Konzept zur Integration in die Elektronikfertigung.....	33
4.1.2 Konzept des kapazitiv-gekoppelten RF-Plasmas	37
4.2 Referenz-Modellreaktor zur Bewertung des realen Reaktorkonzepts.....	38
4.3 Oberflächenfunktionalisierung und -beschichtung im Niederdruckplasma	39
4.3.1 Untersuchte Einflussgrößen.....	40
4.3.2 Verwendeter Präkursor und Substrat-Vorbereitung.....	40
4.4 Methoden zur Schichtmaterialcharakterisierung.....	42
4.4.1 Mikroskopie und Benetzungsanalyse	42
4.4.2 Taktile Profilometrie	43
4.4.3 FTIR-Spektroskopie	43
4.5 Methoden zur beschleunigten Materialalterung und Korrosionstests.....	45
4.5.1 Thermomechanische und -hydrolytische Anwendungstests	46
4.5.2 Schadgastests	47
4.5.3 Elektrochemische Anwendungstests	48

4.6	Methoden zur elektrostatischen Simulation.....	50
5	Orientierende Untersuchungen am Modellreaktor	51
5.1	Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf das Wachstum und die Zusammensetzung einzelner Beschichtungen aus dem Modellreaktor.....	51
5.2	Reproduzierbarkeit und Homogenität der Schichtdicke und -zusammensetzung.....	61
5.3	Einfluss von Substratgeometrie und -position im Modellreaktor	67
5.3.1	Beschichtung flacher und dreidimensionaler Substrate in Abhängigkeit der Elektrodenkonfiguration	68
5.3.2	Abgleich des Schichtwachstums mit elektrostatischen Simulationen	74
5.4	Fazit und Erkenntnisse	76
6	Untersuchungen am Reaktorkonzept für die industrielle Elektronikfertigung	78
6.1	Vergleich der Reaktorsysteme und technische Übertragbarkeit der Erkenntnisse	78
6.1.1	Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf das Wachstum und die Zusammensetzung einzelner Beschichtungen aus dem Fertigungsreaktor....	78
6.1.2	Einfluss von Substratgeometrie und -position im Fertigungsreaktor.....	83
6.1.3	Einfluss der Strömungsführung auf die Schichthomogenität	84
6.2	Herstellung und Wachstum von Schutzschichten.....	85
6.3	Gebrauchseigenschaften von Schutzschichten in Anwendungstests.....	90
6.3.1	Schadgastests und Schutz vor kriechender Korrosion.....	90
6.3.2	Elektrochemische Korrosionstests	96
6.3.3	Schichtbeständigkeit und thermohydrolytische Klimatests	100
6.4	Fazit und Erkenntnisse	102
7	Anwendbarkeit des Konzeptes für die industrielle Elektronikfertigung	104
7.1	Herausforderungen und Lösungsvorschläge für den Fertigungsbetrieb	104
7.2	Vergleich mit kommerziell verfügbaren Elektronikbeschichtungen	108
8	Zusammenfassung und Ausblick	111
	Abbildungsverzeichnis	114
	Tabellenverzeichnis	122
	Literaturverzeichnis	123
	Anhang	133

Abkürzungsverzeichnis

Die Bedeutungen der fachlich relevanten und speziellen Akronyme sind nachfolgend gelistet. Auf ein Verzeichnis allgemein bekannter Abkürzungen wird verzichtet.

Akronym	Bedeutung
AC	<i>alternating current</i>
AD	Atmosphärendruck
AE	Arbeitselektrode
atm	atmosphärisch
ALD	<i>atomic layer deposition</i>
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
B-01	Behälter mit fortlaufender Nummerierung
CAP	<i>competitive ablation and polymerization</i>
CAS	CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE
CCD	<i>charge-coupled device</i>
CCP	<i>capacitively coupled plasma</i>
CIP	<i>cleaning in place</i>
CT	CORPORATE TECHNOLOGY
CVD	<i>chemical vapour deposition</i>
CW	<i>continuous wave</i>
DC	<i>direct current</i>
DIN	Deutsches Institut für Normung
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FKW	Fluorkohlenwasserstoffe
FRC-01	<i>flow record and control</i> mit fortlaufender Nummerierung
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GF	Gasflasche
GND	<i>ground</i>
HK-01	Heizkreis mit fortlaufender Nummerierung
HMDSO	Hexamethyldisiloxan

HMI	<i>human machine interface</i>
ICP	<i>inductively coupled plasma</i>
IR	infrarot
IUPAC	INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
LSV	<i>linear sweep voltammetry</i>
MW	<i>microwave</i>
ND	Niederdruck
NTP	<i>non-thermal plasma</i>
OPC	<i>open circuit potential</i>
OTR	<i>oxygen transfer rate</i>
P-01	Pumpe mit fortlaufender Nummerierung
PCB(A)	<i>printed circuit board (assembly)</i>
PE	Polyethylen
PECVD/PACVD	<i>plasma enhanced/activated/assisted chemical vapour deposition</i>
PEIS	<i>potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy</i>
PIC-01	<i>pressure indicating controller</i> mit fortlaufender Nummerierung
PMMA	Polymethylmethacrylat/Acrylglas
pp-	plasmapolymmerisiert
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	<i>physical vapour deposition</i>
r. F.	relative Feuchtigkeit
RF	<i>radio frequency</i>
R & I	Rohrleitung und Instrumente
RT	Raumtemperatur
RIE	<i>reactive ion etching</i>
RoHS	<i>restriction of hazardous substances</i>
SiO _x	glasartiges (Schicht-)Material

$\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$	siliziumbasiertes (Schicht-)Material mit anteiliger (x, y & z) Zusammensetzung aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff
SIR	<i>surface insulation resistance</i>
TIC-01	<i>temperature indicating controller</i> mit fortlaufender Nummerierung
V-01	Ventil mit fortlaufender Nummerierung
VE	voll entsalzt
W-01	Wärmeübertrager mit fortlaufender Nummerierung

Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
Lateinische		
A	m ³	Fläche
AR _{mittel}	nm min ⁻¹	gemittelte Abscheiderate
c	mol l ⁻¹	Stoffmengenkonzentration
c _{GF}	%	Gasflaschen-Konzentration
c _{soll}	ppm	angestrebte Prüfgaskonzentration
d	nm	Schichtdicke
E _B	eV	Bindungsenergie
f	Hz	Anregungsfrequenz
I	A	elektrische Stromstärke
\dot{m}_{ein}	g h ⁻¹	einströmender Massenstrom
\dot{n}	mol h ⁻¹	Stoffmengenstrom
p	Pa	Druck
p _B	Pa	Basisdruck
p _D	Pa	Dampfdruck
p _p	Pa	(Plasma-)Prozessdruck
P	W	elektrische Leistung
R _{LW}	h ⁻¹	Luftwechselrate
t _H	s	Zeitdauer der Homogenisierung
t _{Plasma}	s	Zeitdauer des Plasmaprozesses
t _s	s	Zeitdauer der Spülzyklen
T	K	Temperatur
T _e	K	Elektronentemperatur
T _g	K	Gastemperatur
T _i	K	Ionentemperatur
T _{Sdp}	K	Siedetemperatur
U	V	elektrische Spannung

$V_{\text{Behälter}}$	l	Behältervolumen
\dot{V}	l h^{-1} sccm	Volumenstrom Volumenstrom unter Normalbedingungen
\dot{V}_{aus}	l h^{-1}	ausströmender Volumenstrom
\dot{V}_{ein}	l h^{-1}	einströmender Volumenstrom
w		Massenanteil
Y_F	J kg^{-1}	YASUDA-Faktor
Griechische		
δ_{as}		asymmetrische Scherschwingung
δ_{s}		symmetrische Schaukelschwingung
τ_{s}		asymmetrische Torsionsschwingung
ν_{as}		asymmetrische Valenzschwingung
ν_{s}		symmetrische Valenzschwingung
φ	% (r. F.)	relative Feuchtigkeit
ω_{s}		symmetrische Wippschwingung
Zusätze		
(ges.)		gesamt
(HMDSO)		Hexamethyldisiloxan
(H ₂ S)		Schwefelwasserstoff
(i)		Komponente (Präkursor, Schadgas, Molekül etc.)
(j)		weitere Komponente (wie z. B. Prozessgas)
(NaCl)		Natriumchlorid
(N ₂)		Stickstoff
(O ₂)		Sauerstoff
(SO ₂)		Schwefeldioxid

1 Einleitung und Motivation

Der technische Fortschritt, welcher durch Produkt- und Prozessinnovationen beschrieben wird, impliziert eine Veränderung bestehender Systeme im positiven Sinne [1]. Dabei ist es Aufgabe der industriellen Forschung und Entwicklung, das Verlangen nach Wirtschaftlichkeits- und Effizienzsteigerung durch Innovationen mit einem zunehmenden Umweltbewusstsein in Einklang zu bringen [2]. Ein globaler, technologischer und auch gesellschaftlicher Fortschritt des letzten Jahrhunderts ist die Entwicklung und Nutzung von Elektronik, welche in allen Bereichen des Lebens Einzug gehalten hat.

Durch Voranschreiten der Digitalisierung und Elektronik-Miniaturisierung werden erhöhte Anforderungen an die Leistungsfähigkeit, aber auch an die Beibehaltung der dauerhaften Funktionalität – z. B. in korrosiv wirkenden Umgebungen – gestellt [3]. Im Feldeinsatz muss die Funktionalität elektronischer Baugruppen besonders dann gewährleistet werden, wenn sie für den Benutzer oder einen (Produktions-)Prozess sicherheitsrelevant ist. Zur Vermeidung von Regressansprüchen und Rückläufern sollte jede Art der korrosionsbedingten Fehlfunktion verhindert werden (Wettbewerbsvorteil). Folglich ist zu erwarten, dass die Anzahl der zu schützenden elektronischen Produkte weiterhin ansteigt. Um elektronische Bauteile vor Korrosion durch sog. *harsh environment* (feuchte Wärme, gelöste Salze und Schadgase) zu bewahren, werden diese beschichtet [4]. In der bisherigen industriellen Elektronikfertigung sind derartige Beschichtungen häufig Lacksysteme und unter dem Begriff *conformal coating* bekannt [4]. Diese Lacke bieten durch Schichtdicken bis zu einigen hundert μm z. T. eine gute Sperrwirkung auf ebenen Flächen [5]. Die zumeist lösemittelhaltigen Schutzlacke werden wegen ihrer geringen Umweltfreundlichkeit jedoch kritisch bewertet. Laut Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) ist die „Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen“ ein limitierender Faktor [6]. Der Lösemittelanteil gängiger Elektronikschutzlacke liegt im Bereich von 40 – 60 % der Gesamtzusammensetzung [5]. Bei Überschreitung des BImSchV-Grenzwertes von 5 t VOC-Ausstoß pro Jahr und Fertigungsstandort, ist eine kostenintensive Abgasreinigungseinrichtung vorgeschrieben [6]. Die Erforschung und Entwicklung alternativer lösemittelfreier Beschichtungsstoffe und -verfahren ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen.

Daneben sind sog. Parylene-Beschichtungen bekannt, welche durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) eine defektstellenfreie Dünnschicht-Barriere (wenige μm) versprechen [7, 8]. Auf Grund des gesteigerten Prozessaufwandes und den damit verbundenen Kosten sind diese Beschichtungen zumeist nur speziellen Baugruppen (ursprünglich Luft- und Raumfahrttechnik) vorbehalten. Der Bedarf an fortschrittlichen Schutzschichtabscheideverfahren und -materialien resultiert sowohl aus den bekannten Herausforderungen der Elektronikstandards (z. B. korrosionsanfällige metallische Oberflächenstrukturen) als auch aus aktuellen Elektronikrends (höhere Integrationsdichten und Betriebstemperaturen). Zum Korrosionsschutz moderner und zukünftiger Elektronikprodukte (flexible, faltbare und stark miniaturisierte Schaltungsträger) müssen alternative Schutzbeschichtungen gefunden und untersucht werden, um den Stabilitätskriterien längerfristig gerecht werden zu können.

Das vielversprechende Potential der plasmagestützten Gasphasenabscheidung (PECVD) bietet die Möglichkeit zur Abscheidung dünner Schichten (wenige nm bis μm) mit hoher Kantendeckung [9], Spaltgängigkeit [10], Substratanbindung [9] und somit ausgezeichneter Schutzwirkung [9–12]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Schichten sind in Abhängigkeit der Abscheideverfahren, Reaktorkonzepte und Präkursoren zu betrachten und nur

für etablierte Systeme bekannt. Wenn die Plasmapolymersation als Alternative oder Ergänzung zu den bisherigen Abscheideverfahren verwendet werden soll, dürfen die bisherigen Abläufe (vor und nach der Schichtabscheidung) der vollautomatisierten Elektronikproduktion nicht verändert werden (Kompatibilität). Somit ist das Reaktorkonzept und Abscheideverfahren, welches zur Plasmabeschichtung verwendet wird, der wesentliche Faktor zur technischen Anwendbarkeit dieser Technologie. Bisherige Anlagenkonzepte sind entweder für die einseitige Beschichtung von Einzelsubstraten ausgelegt (kleines Kammervolumen) oder sehen für die zeitgleiche und beidseitige Beschichtung größerer Substratmengen eine manuelle Bestückung spezieller Halterungen im Reaktor vor. Die industrielle Anwendbarkeit der Plasmapolymersation, als Alternative zum bisherigen *conformal coating*, wurde bislang wenig erforscht.

Thema dieser Doktorarbeit ist die Erforschung plasmapolymere, siliziumbasierter Korrosionsschutzschichten für Leiterplatten und die Evaluation des Abscheideprozesses (kHz-Niederdruckplasma) für die Elektronikproduktion. Grundlage ist ein patentiertes Verfahren und eine Vorrichtung im Fertigungsmaßstab, deren Beschichtungskammer stark von bekannten Reaktorkonzepten abweicht [13]. Dabei wird ein standardisiertes Leiterplattenträgermagazin, welches bislang nur zum Transport der Platinen zwischen den einzelnen Fertigungsschritten/-stationen verwendet wird, in die großvolumige Plasmakammer eingebracht, sodass der Beschichtungsprozess vollautomatisch ablaufen kann. Mit anderen Worten wird dieses Leiterplattenmagazin erstmals als Schnittstelle für einen Plasmaprozess genutzt. Neben den fertigungstechnischen Prozessanforderungen (Inlinefähigkeit, Taktzeiten, Edukt- und weiterer Betriebskostenaufwand) sind v. a. die Schutzeigenschaften der plasmapolymerten Schichten entscheidend. Diese Eigenschaften werden durch die Abscheidebedingungen und Edukte bestimmt, welche auch für die Umweltverträglichkeit der Plasmaverfahren verantwortlich sind. Das Beschichten mittels Plasmatechnologie ist ein lösemittelfreier Prozess und entspricht den VOC-Umweltauflagen. Jedoch sind viele der bislang kommerziell erhältlichen plasmapolymerten Elektronikschutzschichten fluorhaltig und somit für halogenfreie Elektronik ungeeignet.

2 Stand der Technik

2.1 Korrosion von elektronischen Baugruppen und verwendete Prozesse zur Schutzschichtabscheidung

Zum besseren Verständnis werden zunächst einige grundlegende Begriffe der Leiterplattentechnik erklärt. Wird eine Leiterplatte durch Auflöten mit elektrischen Bauteilen/-elementen (Dioden, integrierte Schaltkreise, Kondensatoren, Widerstände etc.) bestückt, so wird dieser Vorgang als *assembly* und das Produkt als elektronische Baugruppe bezeichnet. An dieser Stelle wird die Unterscheidung der Begriffsdefinitionen einer Leiterplatte (LP) bzw. *printed circuit board* (PCB) und der bestückten Leiterplatte bzw. *printed circuit board assembly* (PCBA) ersichtlich. Im Sprachgebrauch werden diese Begriffe häufig äquivalent verwendet, wobei meistens die bestückte Leiterplatte gemeint ist.

2.1.1 Aufbau einer elektronischen Baugruppe

Der exemplarische Aufbau einer elektronischen Baugruppe wird in Abbildung 1 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass das Spektrum der verwendeten Werkstoffe sehr vielfältig ist. Basierend auf dieser Abbildung 1, werden im nächsten Kapitel 2.1.2 die Korrosionsursachen und -mechanismen der anfälligen Oberflächen differenziert betrachtet, um die hohen Anforderungen an eine Schutzschichtabscheidung darzustellen.

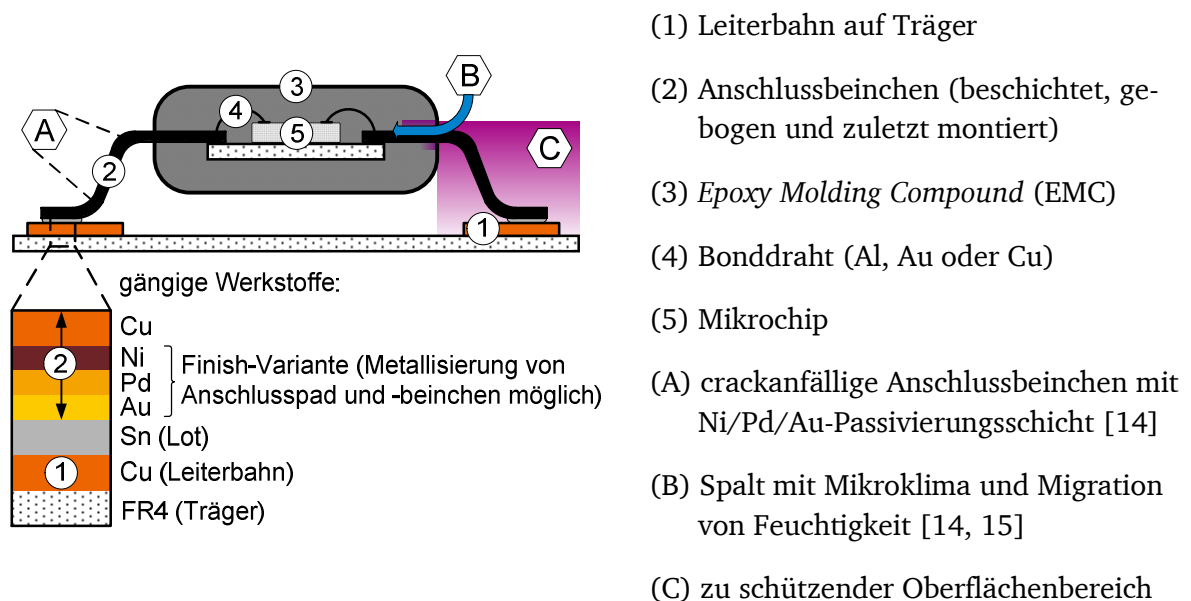


Abbildung 1: Schematische Darstellung und Beschreibung (1-5) eines Quad Flat Package (QFP) zur beispielhaften Veranschaulichung der kritischen und zu schützenden Oberflächenbereiche (A-C) eines PCBAs [14–18].

Das Trägermaterial einer elektrischen Schaltung wird durch seine Isolationseigenschaften (hohe Durchschlags- und Kriechstromfestigkeit) charakterisiert und stellt den Untergrund für elektrische Leiterbahnen (zumeist Cu mit hoher Leitfähigkeit $\sigma = 56 - 59 \text{ MS m}^{-1}$ [19, 20]) und Bauteile dar. Gegenüber dem etwas leitfähigerem Silber, ist das Kupfer vergleichsweise kostengünstig. Als Träger werden standardmäßig schwer entflammbare Verbundwerkstoffe verwendet. Alternativ steht eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien, wie z. B. keramische Werkstoffe oder auch Thermoplaste als flexible Schaltungsträger, zur Verfügung. Auf Grund der ho-

hen Kriechstromfestigkeit und aus Kostengründen hat sich das sog. FR4-Laminat (*flame retardant*; vom Typ 4) etabliert. Dieses Laminat besteht aus mehreren Lagen Glasfasergewebe, Epoxidharz (sog. Prepregs/*preimpregnated fibres*) und einer außenliegenden Kupferlage (häufig 35 μm), aus der die Leiterbahnen durch fotolithografische Methoden erzeugt werden. [21–23]

Auf einer elektronischen Baugruppe sind die Leiterbahnen durch Lötstopplack abgedeckt, um einen grundlegenden Schutz vor Umwelteinflüssen zu erlangen und die ortsselektive Benetzung während des Lötprozesses zu gewährleisten. Lediglich die Lötstellen (verzinnte Anschluss pads oder Lötäugen zur Durchkontaktierung) der Platine sind vom Lötstopplack ausgespart, um den Anschluss der Bauteile zu ermöglichen. An den Bauteilen werden die metallischen Anschlussverbindungen (*lead-frame*) aus Gehäuse (EMC) geführt und können zur Oberflächenpassivierung mit einem zusätzlichen Metall-Finish beschichtet sein. Die oberflächliche Vergoldung soll neben der Passivierung dabei auch die Praktikierbarkeit des Drahtbondens (Kontaktierung des Chips) sowie des Lötens auf der Platine gewährleisten.

2.1.2 Korrosionsursachen und -mechanismen

Üblicherweise werden die Anschlüsse der Bauteile zuerst metallisiert und danach zu sog. Beinchen gebogen (vor der Montage auf der Platine). Hierdurch können Verjüngungen (Markierung A in Abbildung 1) und in Folge dessen auch Risse in der Metallisierung entstehen [14, 16]. Neben der Rissbildung sind freiliegende Cu-Oberflächen an der Lötverbindung sowie kleine Spalte zwischen *lead-frame* und Bauteilgehäuse (Markierung B in Abbildung 1 und Abbildung 2 B und C) ungewollte Schwachstellen. Zur Vermeidung von Fehlfunktionen durch elektrochemische Migration an den kritischen Oberflächenbereichen (Markierung C in Abbildung 1), werden zusätzliche Schutzbeschichtungen (wie Lacke oder die hier untersuchten plasmapolymere Schichten) benötigt.

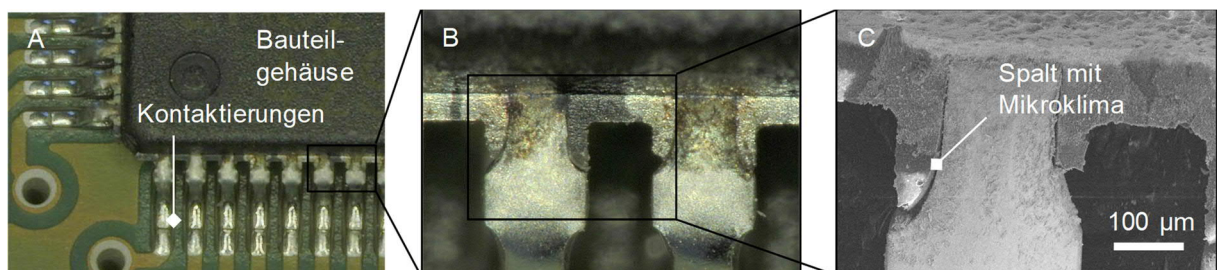


Abbildung 2: SMD-Mikrochip auf PCBA (A) und metallografisches Schliffbild (B) zur Visualisierung korrosionsanfälliger Spalte (C) [14].

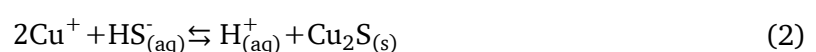
Die Mikroskopaufnahmen in Abbildung 2 zeigen, dass Beschichtungsstoffe mit einer hohen Spaltgängigkeit notwendig sind, um die kritischen Oberflächenbereiche – an denen sich vorzugsweise ein Mikroklima ausbildet – vor Korrosion zu schützen.

Der technische Begriff „Korrosion“ definiert sich durch (elektro-)chemische Zersetzungsreaktionen metallischer Werkstoffe durch äußere Einflüsse. Die Reaktionsmedien, welche das Werkstoffmaterial umgeben oder zumindest teilweise mit diesem in Kontakt stehen (Korrosionsursachen), können dabei Bestandteile von oberflächlich anhaftenden Verunreinigungen oder auch der Atmosphäre/Umwelt sein. SHREIR *et al.* bieten hierzu ein umfassendes Nachschlagewerk an, in dem sehr viele Metall-Umweltreaktionen (Korrosionsmechanismen) sowie auch die gängigsten Ansätze zum Korrosionsschutz gelistet sind. [24, 25]

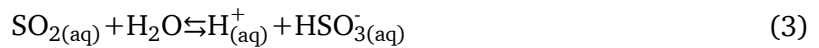
In der vorliegenden Arbeit soll die Korrosion von elektrisch leitendem Kupfer (besonders korrosionsanfällig) auf Leiterplatten durch Beschichtungstechnik minimiert werden. Eine vollständige Vermeidung der Zersetzungsreaktionen ist in einem stark korrosiv wirkenden Klima, entsprechend der gültigen Permeations- und Diffusionsgesetze (Seite 30), durch Beschichtungen theoretisch nicht möglich. Im Allgemeinen wird die messbare und zeitlich zunehmende Änderung einer Material-/Gebrauchseigenschaft durch die Korrosionsgeschwindigkeit bzw. die Korrosions-/Abtragsrate (Verringerung der Werkstückmaterialdicke pro Zeiteinheit) bestimmt [25]. Neben den metallischen Werkstoffeigenschaften sind die Umweltbedingungen (Reaktandkonzentrationen, p, T, relative Feuchte φ) entscheidend für die Korrosion in der Elektronik. Im Bereich der Leiterplattentechnik hat sich der Begriff *harsh environment* etabliert, welcher auf besonders korrosionsfördernde Klimabedingungen am Elektronik-Einsatzort hinweist [4, 26]. Die atmosphärische Schadstoffbelastung kann dabei sowohl durch die geografische Lage (*offshore*, tropisches Klima etc.) als auch durch ein industrielles Umfeld (Produktionsstandorte) hervorgerufen werden.

Das Reaktionsverhalten einer korrosiven Atmosphäre hängt maßgeblich von ihrem Feuchtigkeitsgehalt (kondensierend oder nicht kondensierend), der darin gelösten Stoffe (z. B. Salze aus Oberflächenverunreinigungen oder der Atmosphäre) und der Temperatur ab. Vor allem die Korrosion durch saure Gase (unter feucht warmen Bedingungen) ist ein kritischer Faktor, der zum Schutz von Elektronik berücksichtigt werden muss. Derart umweltgefährliche Stoffe werden teilweise in industrieller Umgebung oder auch in besiedelten Regionen mit hoher Abgasbelastung (Verbrennungsprozesse etc.) nachgewiesen. Der bisherige Erkenntnisstand zur Auswirkung dieser Gase auf die Funktionalität von elektronischen Bauteilen ist vor allem auf die Ausfall- und Fehleranalysen zurückzuführen, welche im Rahmen der industriellen PCBA-Qualitätssicherung betrieben werden. Besonders hervorzuheben sind die Veröffentlichungen von VOGEL [14, 15, 17, 27].

Bei dieser Art der Korrosionsbeanspruchung stehen – neben Cl_2 und NO_x – insbesondere die Gase H_2S und SO_2 als sog. chemisch aktive Stoffe (0,01 ppm – 1000 ppm in Klimatests) im Fokus [27]. Im Sprachgebrauch werden diese Medien gemeinhin als Schadgase bezeichnet. Die Autoren TRAN und VOGEL beschreiben ausführlich die Reaktionsmechanismen der atmosphärischen Korrosion (O_2 -Anwesenheit) von Kupfer durch schwefelhaltige Gase, welche in oberflächlichen Hydratfilmen dissoziieren (Gleichungen (1) und (3)) und somit ein aggressives Mikroklima ausbilden [14, 17, 28]. In sog. Schadgastests, unter Laborbedingungen, wurde ein Feuchtigkeitswert von 60 % r. F. als kritische untere Grenze ermittelt [14]. Das Reaktionsverhalten von einzelnen Schadgasen und von Schadgasgemischen unterscheidet sich grundlegend. So entsteht z. B. durch die Reaktion von gelöstem H_2S mit Kupfer (Gleichung (2)) bereits nach kurzer Dauer eine Oberflächenverkrustung der Reaktionsprodukte (Cu_2S), welche zur Selbstlimitierung der Korrosion führt [27]. Alleine durch H_2S würde der chemische Angriff des Kupfers nur noch stark verlangsamt und hauptsächlich aus lateraler Richtung erfolgen [14, 15].



Zur Ausbildung einer kontinuierlichen sog. kriechenden Korrosion ist, neben dem reaktionsbestimmenden Hydrogensulfid-Anion $\text{HS}_{(\text{aq})}^-$, noch ein weiterer Reaktionspartner wie z. B. $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ notwendig. Mit reinem $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ entsteht schweflige Säure (Gleichung (3)), wodurch eine sehr viel schwächere Kupferkorrosion erzeugt wird, als durch das $\text{HS}_{(\text{aq})}^-$. [14, 15, 27]



Im Zweikomponenten-Schadgasklima mit H_2S begünstigt das dissoziierte $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ die Oxidation der Cu_2S -Kruste zu Kupferoxiden (CuO und v. a. Cu_2O). Das im Feuchtigkeitsfilm bewegliche Cu_2O erzeugt Risse in der Verkrustung und wird im oberflächlichen Kontakt mit frischem H_2S wieder zu Cu_2S umgesetzt. Durch Hin- und Rückreaktionen der Reaktionsprodukte (Cu_2S und Cu_2O) wird ein stetiger Angriff und Abbau von z. B. Cu-Leiterbahnen erzeugt (Abbildung 3). [14, 15, 27]

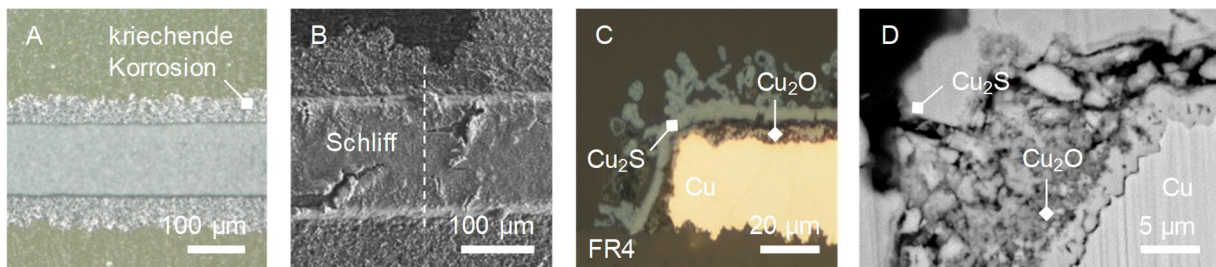


Abbildung 3: Ungeschützte Cu-Leiterbahnen, die durch Reaktion mit Schadgas-Gemischen zur Ausbildung kriechender Korrosion neigen (A). REM-Aufnahme (B) mit metallographischem Querschliff (C) und fokussierter Ionenstrahlsschnitt (FIB) einer Leiterbahn (D) nach 21 d Beanspruchung mit 2,11 ppm H_2S & 1,56 ppm NO_2 [27].

Im Feldeinsatz elektronischer Baugruppen können Korrosionserscheinungen auch durch die Kombination aus atmosphärischer Feuchtigkeit und bestimmten oberflächlichen Fertigungsrückständen (z. B. Fluss-/Lötmittelreste) hervorgerufen werden [29, 30]. Der Begriff *no clean flux* (insbesondere chlor- bzw. halogenarm) wird für Flussmittel verwendet, welche sich in Abhängigkeit des Lötprozesses nahezu vollständig thermisch zersetzen und somit verflüchtigen sollen. Die verbleibenden Rückstände [29] sind weniger stark ausgeprägt und sollen auf Grund der angepassten chemischen Zusammensetzung z. T. weniger korrosiv wirken [30, 31]. Ausführliche Beschreibungen zur Zusammensetzung und Kategorisierung von Flussmitteln werden in der Arbeit von SCHOEPE gegeben, welche darauf abzielt, derartige Kontaminationen durch Plasmareinigung im Niederdruck (ND) zu entfernen, bevor diese mit einer Korrosionsschutzschicht überzogen werden [31].

2.1.3 Schutzschichtabscheidung

Die Beschichtung freiliegender bzw. vom Lötstopplack ausgesparter Metalloberflächen (Lötstellen der Platine und Anschlussverbindungen der Bauteile) ist gängige Fertigungspraxis. Neben dem Schutz vor Feuchte und korrosiven Medien kann die Abdeckung der kritischen Oberflächenbereiche noch weitere Funktionen erfüllen. Hierzu zählt beispielsweise die Abschirmung einzelner Potentiale. Die fortschreitende Bauteilminiaturisierung geht zumeist mit einer Verkürzung der Isolationsstrecken einher. Wird eine entsprechende Platine dann in einer Atmosphäre mit hoher Luftfeuchtigkeit betrieben, so ist häufig ein adäquater Schutz erforderlich. Selbst wenn der Einsatzort einer Platine bekannt ist und davon auszugehen ist, dass eine Schutzbeschichtung nicht zwangsläufig benötigt wird, entspricht der Wunsch nach höchstmöglicher Betriebssicherheit häufig den Kundenerwartungen. Während zu Beginn der Elektronikproduktion gänzlich auf derartige Beschichtungen verzichtet wurde, wird die Existenz einer Schutzschicht im B2B-Geschäft mittlerweile als selbstverständlich erachtet. Im B2C-Geschäft wird dies häufig als Verkaufsargument genutzt, sofern geschützte Platinen im Bereich der *Consumer Electronics* (wassergeschützte Hörgeräte, Handys, Tablets und Smartwatches) Anwendung finden [5].

Das *conformal coating* (funktionsbezogene Bezeichnung) umfasst alle Beschichtungen, welche ortsselektiv (einzelne Bauteile) oder auch großflächig (ganze Baugruppen) appliziert werden und dabei eine bestimmte Oberflächentopografie abformen. Der Begriff hat sich insbesondere im Bereich des Elektronik-Korrosionsschutzes etabliert und unterscheidet zunächst nicht, ob die Schichtabscheidung aus einer Flüssig- oder Gasphase erfolgt. Im Sprachgebrauch ist hiermit aber häufig das Lackieren von PCB(A)s gemeint, da dieser Prozess derzeit die am häufigsten verwendete Applikationsmethode darstellt. Die Autoren SUPPA und PETERS haben zu diesen Schutzlacken ein ausführliches Standardwerk der Fachliteratur veröffentlicht [5]. Die nachfolgende Abbildung 4 soll einen Überblick geben, zu welchem Zeitpunkt eine Schutzschichtabscheidung innerhalb der bestehenden Prozesskette der Elektronikfertigung durchgeführt wird. In Abgrenzung zur vorliegenden Arbeit werden die einzelnen Prozessschritte der Leiterplattentechnik z. B. im Werk von COOMBS *et al.* und auch im Skript von J. FRANKE *et al.* ausführlich beschrieben [16, 22].

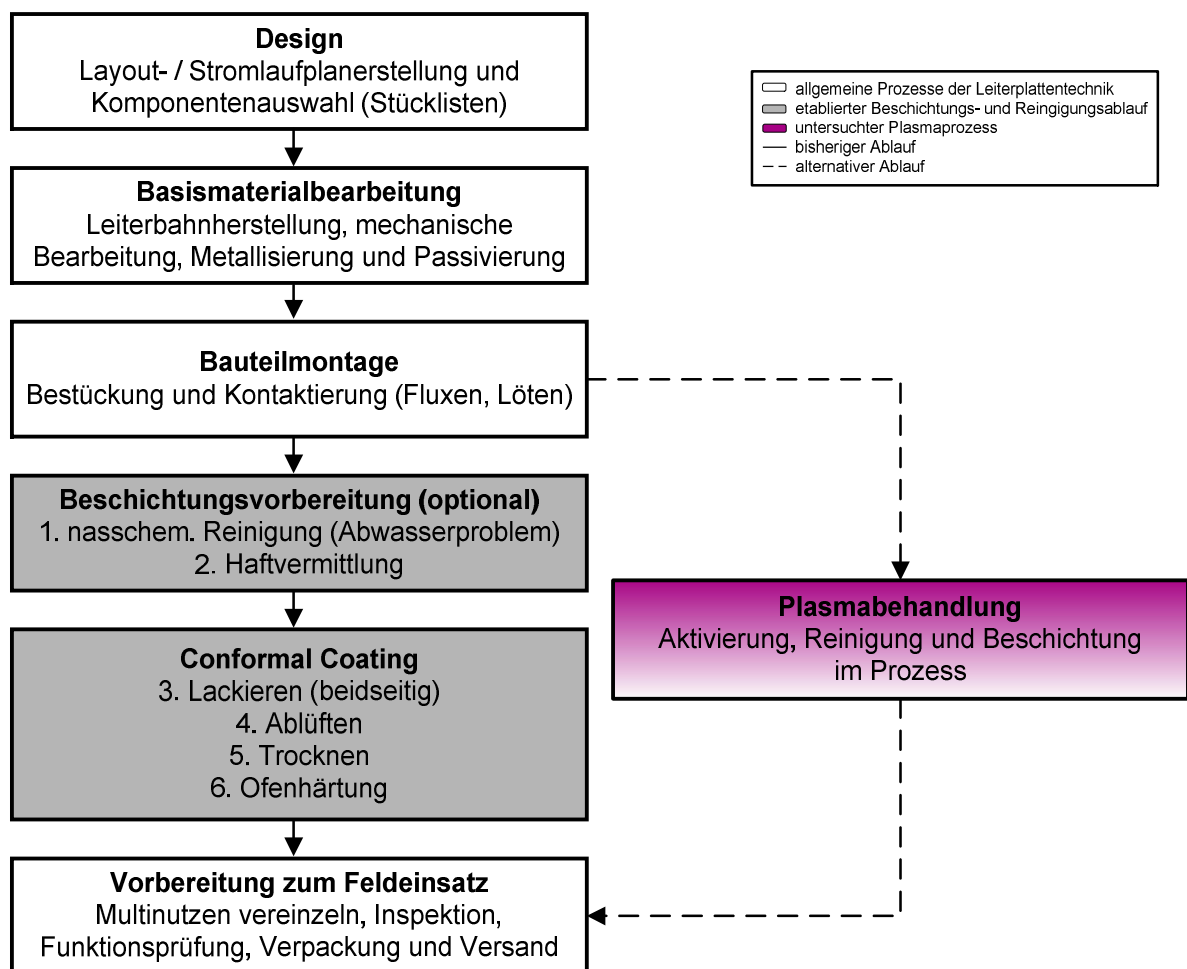


Abbildung 4: Schematischer und exemplarischer Ablauf der Elektronikfertigung bzw. Leiterplattentechnik [16, 22].

Zum Verständnis dieser Doktorarbeit müssen die Schritte vom Design bis zur Bauteilmontage nicht tiefergehend erläutert werden. Sie vervollständigen jedoch den Fertigungsablauf, in dem sich ein Beschichtungsprozess integrieren muss. Im Fokus der folgenden Beschreibungen stehen die bislang verwendeten Lackierverfahren, um im späteren Verlauf der Arbeit die alternative Route über die Plasmabehandlung/-beschichtung besser bewerten zu können.

Die optionale Beschichtungsvorbereitung bezieht sich insbesondere auf die Reinigung und Haftvermittlung. Zumeist können die korrosionsfördernden Flussmittelrückstände durch Reinigungsverfahren von der Leiterplatte abgetragen werden. Die nasschemische PCB(A)-Reinigung wird im Sprachgebrauch auch als Waschen bezeichnet und zählt zum Stand der Technik. Zum Schutz der Umwelt, aber auch um Zeit und Kosten einzusparen, werden derartige Prozesse innerhalb der industriellen Fertigung selten angewendet. Grundsätzlich kann sich die Vorreinigung bzw. Vorbehandlung einer Oberfläche positiv auf die nachfolgende Abscheidung einer Korrosionsschutzschicht auswirken [29]. Um eine Verbesserung zu erreichen, muss Einfluss auf das Adhäsions-/Benetzungsverhalten und die Substratanbindung genommen werden [5].

Die Aufbringung der eigentlichen Schutzschicht erfolgt zumeist ortsselektiv über Lackierroboter/Dispenser, um sowohl den VOC-Ausstoß als auch den Material- und Kostenaufwand zu reduzieren. Nach dem Stand der Technik müssen bei jedem neuen PCBA-Typ die Verfahrenswege des Roboters programmiert und in Versuchsdurchläufen überprüft werden. Dabei ist in Abhängigkeit der PCBA-Oberflächentopografie sicherzustellen, dass die Lackierbahnen lückenlos ineinandergreifen und außerdem kritische Oberflächenbereiche abgedeckt werden, die möglicherweise im Schatten eines Bauteils liegen. Die ortsselektive Schichtabscheidung erfordert also eine arbeits- und zeitintensive Vorbereitung. Beim Auftrag einer Schutzlackierung muss, infolge der beidseitigen PCBA-Bestückung, der Beschichtungsvorgang inkl. abschließende Härteprozesse (Trocknen und Ofenhärtung) ggf. zweimal durchlaufen werden, was einen zusätzlichen Zeit- und Kostenaufwand darstellt [5].

Schutzlacke (Flüssigphasenabscheidung)

Die verwendeten Lackschichten lassen sich entsprechend ihrer Materialeigenschaften sowie der eingesetzten Anlagen- und Prozesstechnik kategorisieren. Maßgebliche Unterschiede liegen in der Schichtdicke (μm -Bereich für Dünn- und Dickschichtlacke bis hin zu dicken Vergussmassen), der chemischen Grundzusammensetzung (Acryl-, Alkyd- Epoxid-, Polyurethan- und Silikonharzlacke), der Art des automatisierten Schichtauftrags (Sprüh- und Tauchbeschichtung) und dem abschließenden Trocknungsverfahren sowie dem Härtungsmechanismus (wärme-/strahlhärtend, Aushärtung durch VOC-Freisetzung etc.) [5]. Durch jahrzehntelange Forschungs- und Entwicklungsarbeit sind konventionelle Elektronik-Schutzlacke zu komplexen Systemen, bestehend aus zahlreichen chemisch-synthetisierten Komponenten (Binde- und Lösemittel, Füll- und Farbstoffadditive etc.), geworden. Durch eben diese Fülle an Spezial- und Feinchemikalien können funktionelle Beschichtungen mit maßgeschneiderten Eigenschaften (hohe Schutzwirkung) abgeschieden werden. Nachteilig damit einhergehend ist die Abhängigkeit des Leiterplattenherstellers von Lackherstellern und im weiteren Sinne auch von Chemikalienproduzenten. Um den Materialnachschub für eine laufende Fertigung sicherzustellen, ist zumeist eine sog. *second source* notwendig. Diese alternative Bezugsquelle kann für die meisten Lacke nicht gewährleistet werden, weshalb das Verlangen nach Prozessen mit leicht zugänglichen Edukten wächst. Weitere Schwachstellen können sowohl aus dem Lackierverfahren als auch aus dem abgeschiedenen Schichtmaterial selbst resultieren:

- Schichtvolumen mit durchgängig konstanten Materialeigenschaften trotz unterschiedlicher Material- und Grenzflächenanforderungen (Substratanbindung, Volumeneigenschaften der Barrierschicht und Schichtoberfläche mit Kontakt zur Atmosphäre)
- Kriech- und Benetzungsverhalten an scharfkantigen Übergängen (Kantenabdeckung) sowie Spaltgängigkeit und oberflächenkonforme Beschichtung zunehmend miniaturisierter Geometrien (Abbildung 2 auf Seite 4)

- zusätzlicher Prozess- und Kostenaufwand durch externe und z. T. notwendige Fertigungsschritte (Abbildung 4 auf Seite 7)
- VOC-Freisetzung beim Aushärten lösemittelhaltiger Lacke

Alternativ zur Flüssigphasenabscheidung können Schutzbeschichtungen auch in der Gasphase abgeschieden werden (VOC-freie Niederdruckverfahren).

Parylene (Gasphasenabscheidung)

Die Prozesse der chemischen Gasphasenabscheidung (*chemical vapour deposition*; CVD) finden nach dem aktuellen Stand der Technik im Batchbetrieb statt, wobei in einem CVD-Reaktor alle freiliegenden PCBA-Oberflächen beschichtet werden. Im Gegensatz zu den Verfahren der Flüssigphasenabscheidung werden bei den CVD-Prozessen Benetzungsprobleme gänzlich umgangen. Durch die Gasphasenabscheidung ist die Benetzung eines Bauteils mit Schichtmaterial nicht von der Oberflächenspannung einer schichtbildenden Flüssigkeit abhängig oder limitiert [32]. CVD-Schutzbeschichtungen besitzen zumeist geringere Schichtdicken (im Bereich weniger μm) als Lacke und sind für ihre hohe Schutzwirkung bekannt [5]. Häufig werden diese Schichten mit einer hohen Spaltgängigkeit und Oberflächenkonformität beschrieben [33].

Die sog. Parylene-Beschichtungen sind bekannte CVD-Materialien zum Schutz von Elektronik [34–36]. Der Handelsname bzw. die Kurzbezeichnung Parylene leitet sich von der chemischen Stoffgruppe der Poly-para-xylylen ab und steht für eine Kategorie von cyclischen kohlenwasserstoffhaltigen Beschichtungsmaterialien sowie halogenierter Derivate hieraus. Die Marktpreise der Edukte (Xylol-Dimere) liegen je nach Typ, Reinheit und Gesamtverkaufsmenge im Bereich einiger 100 EUR kg^{-1} bis einiger 1000 EUR kg^{-1} . Diese werden in Reaktoren mit vier Segmenten (unterschiedliche Temperaturzonen) als defektstellenfreie Beschichtung abgeschieden [37]. Da das Parylene-Beschichtungsmaterial sowohl mechanisch als auch chemisch sehr beständig ist, müssen – zur Gewährleistung der nachträglichen Anschlusskontaktierung – bestimmte PCBA-Bauteile (Steckverbindungen etc.) vor der Schichtabscheidung maskiert werden. Im nächsten Vorbereitungsschritt wird die Kondensationskammer üblicherweise manuell bestückt. Die eigentliche Schichtabscheidung erfolgt durch Sublimation und Pyrolyse des Dimers, sodass die entstehenden Monomere in der Beschichtungskammer kondensieren. Nach Abschluss des Beschichtungsvorgangs muss die Maskierung wieder entfernt werden (Laser- oder Handprozess). In Folge des hohen Arbeits- und Kostenaufwands finden derartige Schichten nur in bestimmten Anwendungsfällen (z. B. Luft- und Raumfahrttechnik) den Weg in die industrielle Leiterplattenfertigung (Nischenlösung). Die Reparatur einzelner elektronischer Bauteile erfordert eine Schichtentfernung an den Lötstellen (Druckluftstrahlen mit festem Strahlmittel, Plasmaätzen etc.), um das einwandfreie Wiederauflöten zu gewährleisten [5, 38].

Weitere Untersuchungen und Anwendungsmöglichkeiten basieren darauf, die Abscheidung von Parylene-Beschichtungen mit zusätzlichen Abscheideprozessen und Schichtmaterialien (z. B. Plasmabeschichtungen oder im Speziellen auch *atomic layer deposition*; ALD) zu verknüpfen [35]. Prozessbedingt erfolgt die Abscheidung dieser mehrlagigen ALD/Parylene-Beschichtungen im zeitlichen Wechsel (alternierend), wie beispielsweise in einer Veröffentlichung von ZHAO *et al.* dargestellt ist [39]. Derartige Schichten werden u. a. dazu genutzt, implantierbare medizinische Elektronik mit äußerst medienbeständigen, wasserundurchlässigen und zugleich biokompatiblen Isolationsschichten zu versehen [40]. Darüber hinaus ist die zeitgleiche Sublimation/Kondensation von Xylol-Dimeren und einem weiteren Edukt (z. B. Farbstoff) nach dem

Stand der Technik ebenfalls bekannt [41]. Die Kombination einer Plasmabehandlung/-beschichtung des Substrates und der nachfolgenden Parylene-Beschichtung wurde bereits Anfang der 1980er Jahre von SHARMA und YASUDA untersucht, um die Adhäsion der Polymerbeschichtungen zu verbessern [42]. In den drei genannten, wie auch in vielen weiteren Anwendungsfällen, können nicht alle Anforderungen mit einem einzigen Behandlung-/Beschichtungsprozess erfüllt werden, was die Entstehung von sog. Hybrid-Prozessen erklärt [43].

2.1.4 Prüfverfahren

Sowohl zur Validierung und Qualitätssicherung elektronischer Bauteile/-gruppen als auch zur Entwicklung und Untersuchung von entsprechenden Korrosionsschutzschichten haben sich genormte Klimatests/Umweltsimulationen etabliert. Die Ansprüche an Schutzbeschichtungen orientieren sich an der Funktion und den Einsatzbedingungen der PCBAs [5]. Üblicherweise sollen durch Klimatests die Korrosionsbeanspruchung beschichteter Prüflinge oder auch mögliche Alterungsreaktionen von Beschichtungen im Zeitraffer nachgestellt und untersucht werden.

Die Prüfbedingungen unterscheiden sich durch die Temperaturabstufungen, die Feuchtigkeitslevel (z. B. 60°C bei 95 % r. F oder 40°C bei 93 % r. F.) und durch eine zusätzliche elektrische (Strom und Spannung) oder chemische Auslagerungsbeanspruchung (Schadgase oder Salznebel). Das Werk von SUPPA und PETERS gibt hierzu einen ersten Einblick [5]. Branchen-, produkt- und anforderungsspezifisch existiert eine große Anzahl schwer überschaubarer Prüfvorschriften. Regionen- und länderspezifisch haben sich unterschiedliche Prüfverfahren etabliert. Diese werden von Institutionen und Einrichtungen, wie dem DEUTSCHEN INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN), dem INSTITUTE FOR PRINTED CIRCUITS (IPC), der INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), der INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION (IEC) oder auch durch unternehmensinterne Herstelleranforderungen sowie Regelwerke des US-amerikanischen Militärstandards (MIL) bereitgestellt [18]. Im europäischen Raum werden üblicherweise die Normen der Reihen DIN EN 60068 und DIN EN 60721 zur Belastungsgrad-Klassifizierung hinzugezogen, um eine Auswahl geeigneter Umwelt-/Prüfbedingungen sowie Prüfverfahren zu treffen. Konkreter Bezug zu „Beschichtungen für bestückte Leiterplatten (*conformal coatings*)“ – im Sinne von konventionellen Lacken und Parylene-Beschichtungen – wird dabei in den drei einzelnen Normen der Reihe DIN EN 61086 genommen. [18, 27]

Zur Überprüfung der „Beständigkeit gegen (kondensierende) Feuchtigkeit“ bietet z. B. die Norm DIN EN ISO 6270-2 eine Möglichkeit zur Untersuchung von Beschichtungstoffen. Die sog. thermohydrolytischen Belastungstests sind etablierte Methoden der klimatischen Umweltsimulation, um mögliche Alterungsreaktionen einer Beschichtung und auch die Korrosionsbeanspruchung beschichteter Substrate durch erhöhte Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit (r. F.), im Zeitraffer nachzustellen und zu untersuchen. Eine potentielle Hydrolyse wird dabei durch eine Verschärfung der Normalbedingungen hervorgerufen und durch Temperaturerhöhungen beschleunigt [44]. Diese Art der Simulationsprüfung wird in zwei Varianten unterteilt. Dabei wird grundlegend unterschieden, ob während der Prüfung eine H₂O-Kondensation auf den Oberflächen der Prüflinge stattfindet oder eben nicht. Es ist zu beachten, dass die Betauung elektronischer Baugruppen im Feldeinsatz entsprechend der Produktspezifikationen des Herstellers (Siemens AG) zumeist nicht zulässig ist [38]. Die elektrische Belastung einer beschichteten Testleiterplatte in einer Atmosphäre der kondensierenden Feuchte, in H₂O oder gar in einer Elektrolytlösung stellt eine extreme Herausforderung für Schutzschichten dar. Durch den elektrischen Strom bzw. die Spannung zwischen Anode und Kathode steht nicht nur die hydro-

lytische Schichtbeanspruchung im Vordergrund, sondern vielmehr die Effekte des Ladungsträger-austausches (Ionenbewegung). Ferner wird zwischen Alterungstest mit Konstantklima und Test mit wechselndem Klima unterschieden [18]. Im Rahmen der Elektronik-Qualifikation werden in bestimmten Anwendungsfällen auch zyklische Wechselbeanspruchungen (von Feuchtigkeit und Temperatur) oder Temperaturschockprüfungen (mit extremem Wechsel zwischen zwei Temperaturen innerhalb kurzer Zeit) gefordert.

Eine weitere Verschärfung der Prüfbedingungen kann durch zusätzlichen Salzsprühnebel (z. B. DIN EN ISO 9227 etc.) oder auch durch die Zugabe von sauren Gasen (z. B. DIN EN ISO 6988, DIN EN 60512-11-7 und -14) erzeugt werden. Die Anwendung und Beurteilung unterschiedlicher Schadgastests, bzgl. ihrer Aussagekraft und Wirksamkeit, ist z. T. Gegenstand der Qualitätsprüfung von elektronischen Bauteilen und wurde von VOGEL ausführlich untersucht [14, 15, 17, 27]. Für Prüfungen nach Norm wird im Wesentlichen zwischen Einzelgas- und einer Mischgas-Belastung unterschieden. In Bezug auf Letztere sind der sog. „Vier-Komponenten-Mischgastest“ nach IEC 68-2-60 und auch die Norm DIN EN ISO 10062 bekannt. Zur Validierung von Schutzschichten sind diese jedoch ungeeignet, da auf Grund der geringen ppb-Konzentration ein Mangel an Schadgasmolekülen nur sehr langsam zur Korrosion führen kann [27]. Die Anwendung von genormten Einzelgastests erfolgt zumeist mit H₂S oder SO₂. Wie in den Kapiteln 2.1.2 und 2.1.4 beschrieben wurde, ist H₂S die reaktionsbestimmende Komponente für die Korrosion. Jedoch erzeugt das H₂S im Einzelgastest eine korrosionsinhibierende Oberflächenverkrustung mit Selbstlimitierungseffekt [14, 15, 17, 27].

Generell ist zu beachten, dass eine zeitraffende Simulation korrosiv-wirkender, klimatischer Umweltbedingungen im besten Fall lediglich eine realitätsnahe Nachbildung einer Lebensdauerbeanspruchung darstellt. Die tatsächliche Umweltbelastung, welche eine Schutzbeschichtung im PCBA-Feldeinsatz standhalten muss, ergibt sich immer sehr spezifisch aus einem Komplex unterschiedlicher Umgebungseinflüsse, wie elektromagnetische Strahlung, mechanischer Belastung, Temperatur, Luftdruck und –feuchtigkeit sowie chemischer oder auch biologischer (z. B. Bakterien und Pilzsporen) Schadstoffbelastung und individueller Oberflächenbeschaffenheit (Produktionsmittelrückstände) [18]. CONSEIL et al. haben mit Klimatests (40°C, 98% r. F.) und in Abhängigkeit der Lötprozesse gezeigt, dass Flussmittelrückstände (*no clean flux*) die Schutzfunktion von Silikonharzlacken schwächen können (Blasenbildung) [29]. Weiterhin ist die Durchführung von Kurzzeittests sinnvoll, um die Schutzwirkung unterschiedlicher Beschichtungen, für definierte Prüf- bzw. Umweltbedingungen, miteinander zu vergleichen. Hierzu sind immer Begutachtungen der einzelnen Prüflinge vor und nach der Auslagerung sowie z. T. auch Messungen währenddessen notwendig, um Unterschiede und Veränderungen zu erkennen.

Als Substrate und Prüflinge werden, zur Entwicklung und Validierung von Schutzbeschichtungen, üblicherweise Testleiterplatten verwendet. Mit diesen Leiterplatten (Abbildung 5) kann das Ausmaß der Korrosion optisch erfasst und z. T. auch messtechnisch quantifiziert werden. Dazu werden spezielle Cu-Leiterbahnstrukturen – mit oder ohne zusätzlichem Metall-Finish – genutzt. Es ist bekannt, dass sich mit zunehmender Lagerdauer dieser Platinen Oxidschichten auf freiliegenden Cu-Oberflächen ausbilden können. Zusätzliche Verunreinigungen durch Produktionsmittelrückstände (v. a. durch fotolithografische Strukturausbildung der Leiterbahnen) können nicht völlig ausgeschlossen werden. Diese Oberflächenverunreinigungen können das Ergebnis einer nachfolgenden Beschichtung beeinflussen.

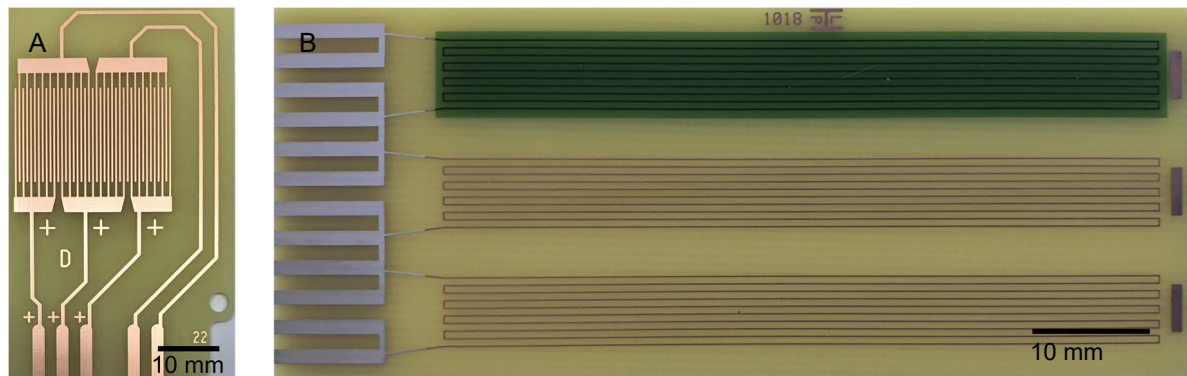


Abbildung 5: Testleiterplatten mit kammförmigen (A) und mäanderförmigen (B) Kupferleiterbahnen auf FR4-Basismaterial zur Untersuchung von Elektronik-Schutzschichten in Klimatests [27].

In allen Fällen wird durch Korrosion eine elektrische Widerstandsänderung hervorgerufen. Bei der Auslagerung von Schadgas-Testboards (Abbildung 5 B), ist eine Widerstandserhöhung der mäanderförmigen Leiterbahnen auf den Abbau von Kupfer zurückzuführen. Mit kammförmigen Leiterbahnen (Abbildung 5 A) können die Oberflächen-/Isulationswiderstände (*Surface Insulation Resistance*, SIR) bestimmt werden. Je nach Norm und Prüfschärfe ist, während der Auslagerung, eine elektrische Belastung dieser Testleiterplatten möglich. Die Probenauslagerung findet in Anlagen statt, die als Umweltsimulations- bzw. Klimaschränke bezeichnet werden und dem Anforderungsprofil einer speziellen Belastungsprüfung entsprechend konzipiert sind.

Zusammenfassend ist für die Entwicklung dünner Elektronik-Schutzbeschichtungen eine differenzierte Betrachtung der gängigen Regelwerke notwendig. Die Prüfkonditionen müssen derart zielführend ausgewählt werden, sodass Unterschiede und Trends für einzelne Schichten erkennbar sind. Hierzu dienen die Erfahrungswerte und das Fachwissen der industriellen PCBA-Qualitätssicherung [14, 15, 17, 27, 38]. Viele der gängigen Testverfahren sind dabei für konventionelles *conformal coating* konzipiert [5]. Zur Entwicklung neuartiger Schichtsysteme geben diese Tests eine Orientierungshilfe.

2.2 Allgemeine Grundlagen der Oberflächen- und Dünnschichttechnologie

Die Begriffe der Oberflächen- und Beschichtungstechnik umfassen generell alle Verfahren zur Erzeugung sog. funktionaler Oberflächen. Ihr gemeinsames Merkmal ist die Modifikation der Oberflächeneigenschaften von behandelten Gütern/Bauteilen – unabhängig von bestehenden Bauteil-Volumeneigenschaften. Diese Zielsetzung ist häufig einer unerwünschten Material-/Volumeneigenschaft (chemische Beständigkeit, Härte etc.) oder Oberflächengüte (Verunreinigung, Rauigkeit etc.) eines Bauteils geschuldet. Häufig ist es nicht möglich, dass ein einziger Bauteilwerkstoff alle geforderten Gebrauchseigenschaften erfüllt. Als veranschaulichendes Beispiel kann das stromleitende Kupfer genannt werden, welches zwar eine hohe elektrische Leitfähigkeit (für Elektronik/Leiterplatten), aber nur eine geringe chemische Beständigkeit gegenüber korrosiv wirkenden Medien besitzt. Im Allgemeinen wird durch Beschichtungsverfahren, aber auch durch Techniken zur Änderung von oberflächigen Werkstoffeigenschaften (z. B. Oberflächenhärtung), eine getrennte Funktionalität der Oberflächen- und Volumeneigenschaften ermöglicht. Klassische Oberflächentechniken (chemische Reinigung, mechanische Vergütung etc.) und Beschichtungsverfahren (Abscheidung aus Flüssig- oder Gasphase) sind der historische Ursprung dieses Technologiefeldes. [44–46]

Mit Entstehung und Voranschreiten der Nanotechnologie (seit Mitte des 20. Jahrhunderts) konnte das Feld der Oberflächen- und Beschichtungstechnik sowohl aus wissenschaftlicher

Sicht als auch in Hinblick auf das Potential neuartiger Materialien, Produkte und Produktionsprozesse enorm bereichert werden [43]. Verfahren zur Abscheidung von Beschichtungen, mit Dicken im Nano- bis Mikrometerbereich, zählen dabei zur sog. Dünnschichttechnologie [43]. Innerhalb dieses Technologiebereiches ist die Abscheidung und Strukturgebung/Nanostrukturierung von siliziumhaltigen Beschichtungen aus einer Flüssigphase der Sol-Gel-Chemie zuzuordnen [47]. Der hierdurch geprägte Begriff des Hybridmaterials beschreibt die intramolekulare Koexistenz von organischen und anorganischen Bestandteilen [47, 48]. Im Allgemeinen können die Verfahren zur Erzeugung chemisch funktioneller Beschichtungen (wie etwa die Sol-Gel-Verfahren) mit einer gezielten Anpassung der Oberflächenstruktur einhergehen, was u. a. in den Werken von EDER ausführlich beschrieben wird [49, 50]. Die nanoskalige Strukturierung von Oberflächen hat bereits in einem weiten Bereich der Technik und Produktentwicklung Einzug gehalten (Entspiegelung von Linsen und Displays; Lotuseffekt hydrophober und selbstreinigender Oberflächen etc.) [44, 49].

Neben den Verfahren zur Erzeugung sog. Dünnschichten aus einer Flüssigphase, wird weiterhin zwischen einer chemischen Gasphasenabscheidung (*chemical vapour deposition*; CVD) und der physikalischen Gasphasenabscheidung (*physical vapour deposition*; PVD) unterschieden [43]. Diese beiden Verfahren grenzen sich durch den Entstehungsprozess des schichtbildenden Materials voneinander ab. Die PVD-Verfahren zeichnen sich durch eine physikalische Erzeugung der schichtbildenden Teilchen aus (Sputtern/Kathodenzerstäubung, Verdampfung etc.). Dabei werden einzelne Teilchen aus einem Targetmaterial in die Gasphase überführt, sodass diese anschließend auf einer Substratoberfläche kondensieren können [51]. Bei den CVD-Verfahren werden gasförmige Edukte genutzt, welche erst durch Energiezufuhr (thermisch-, strahlungs- oder plasmainduziert) aktiviert werden und dadurch mit einer Substratoberfläche reagieren können [46]. Beide Verfahren (PVC und CVD) umfassen zahlreiche Varianten, deren Kategorisierung und Begriffsdefinition in der Literatur nicht immer einheitlich dargestellt ist. So können sich die Einteilungen in gängigen Werken der Fachliteratur unterscheiden [43, 46, 52].

2.3 Grundlagen der Plasmabehandlung und -beschichtung

Der Begriff „Plasma“ ist historisch auf IRVING LANGMUIR zurückzuführen, der mit seinen Untersuchungen aus den 1920er Jahren wichtige Grundlagen zur Beschreibung dieses, bereits zuvor bekannten, Zustandes geschaffen hat [44, 53–55]. Aktuell – rund 100 Jahre später – existiert eine sehr große Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Fach-/Lehrbüchern, die den Stand der Wissenschaft aus dem Bereich der Plasmaphysik/-chemie umfassend darlegen. Für die Beschreibung der Zusammenhänge im nachfolgenden Abschnitt 2.3.1 wurde das Werk von STROTH [56] ausgewählt und genutzt.

2.3.1 Plasmaerzeugung und -eigenschaften

Das Plasma ist als energetisch angeregter Zustand der Materie zu sehen und setzt sich aus Ladungsträgern (Ionen, Radikalen und Elektronen), Neutralteilchen (Atome und Moleküle) sowie Photonen (z. T. charakteristische Strahlungserscheinung im UV/VIS-Bereich) zusammen [57]. Das bereits von LANGMUIR beschriebene Konzept der Quasineutralität beruht auf einer Betrachtung aller Ladungsträger. Das Plasma stellt dabei aus makroskopischer Sicht einen nahezu elektrisch neutralen Raum dar. Die Summation aller positiven und negativen Ladungen ergibt sich hierbei aus der Elektronen- und Ionendichte sowie dem entsprechenden Ladungsbetrag [58]. Nach heutigem Wissensstand sind auch Vorrichtungen und Verfahren zur Erzeugung von Plasmen bekannt, bei denen diese Neutralität nicht gilt. In der Literatur sind diese unter dem

Begriff „Ein-Komponenten-Plasmen“ zu finden und dienen beispielsweise in einer MALMBERG-PENNING-Falle zur quantenmechanischen Grundlagenforschung. Zustände fernab der Quasineutralität [59, 60] sind allerdings nicht Gegenstand der vorliegenden Dissertation.

Ebenso wie bei den Phasenübergängen zwischen den drei üblicherweise bekannten Aggregatzuständen, wird auch der Übergang vom gasförmigen in den Plasmazustand durch Energiezufuhr induziert. Der Plasmazustand kann prinzipiell über jede mögliche Form der Energiezufuhr erzeugt werden. Die Plasmen zur Abscheidung dünner Beschichtungen werden häufig mithilfe elektromagnetische Felder hergestellt [58]. Hierbei kommt es zur Ionisation ursprünglich neutraler Gasteilchen, wodurch die Eigenschaften des somit entstandenen Plasmas maßgeblich beschrieben werden [58].

Generell sollte zwischen Plasmaphänomen mit natürlichem Ursprung (Sonne, Sonnenwind, Polarlichter, Blitze etc.) und technisch nutzbaren Plasmen unterschieden werden [58]. Zur weiteren Unterteilung müssen die technischen Hochtemperaturplasmen (sog. thermische Plasmen) von den Plasmazuständen aus dem Bereich der Oberflächen- und Dünnschichttechnologie abgegrenzt werden. Diese Abgrenzung erfolgt auf Basis der vorherrschenden Energie- bzw. Temperaturverhältnisse. Heiße/thermische Plasmen, deren Ionentemperatur (T_i) und Elektronentemperatur (T_e) sich näherungsweise im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sind z. B. aus dem Bereich der Kernfusionsforschung bekannt [60, 61]. Für den Einsatz technischer Plasmen innerhalb der Oberflächen- und Dünnschichttechnologie sind derartige Energiezustände ungeeignet. Die hier verwendeten Ausprägungsformen werden als kalte/nicht-thermische Plasmen (NTP) bezeichnet, da sich die Ionen- und Neutralgastemperatur (T_g) in einem Bereich der Raumtemperatur und maximal einige 100 K darüber befinden [58]. Bei der Erzeugung dieser Beschichtungsplasmen werden vornehmlich die leichten Elektronen energetisch angeregt (auf Grund ihrer geringen Masse), sodass die Elektronentemperatur T_e in einem Bereich bis zu einigen 10.000 K liegen kann (erhöhte Bewegungsenergie) [62]. Dementsprechend befinden sich diese Plasmen im thermodynamischen Ungleichgewicht (Gleichung (4)) und werden in der Fachliteratur auch unter dem Begriff *non-equilibrium plasma* gelistet [63]. Durch die erhöhte kinetische Energie der angeregten und freien Elektronen kommt es verstärkt zu Stoßprozessen (Impulsübertragungen) und somit zur Ionisation von Neutralteilchen (Entstehung reaktiver Spezies zur Schichtbildung, Oberflächenmodifikation etc.).

$$T_g \approx T_i \ll T_e \quad (4)$$

Besonders im Niederdruck lassen sich Gastemperaturen von unter 100°C realisieren, sodass die Plasmabeschichtung und Oberflächenbehandlung von temperatursensitiven Substraten zum heutigen Stand der Technik zählen. Für die Klassifizierung der plasmagestützten Verfahren zur Modifikation und Beschichtung von Oberflächen existieren mehrere gängige Ansätze, welche jeweils auf eine spezifische Plasmaeigenschaft oder die Erzeugungsart der Plasmen zurückzuführen sind:

- schichtbildende und nicht-schichtbildende Plasmen [62, 64]
- Atmosphärendruck- und Niederdruck-Plasmen (AD- und ND-Plasmen)
- induktiv und kapazitiv erzeugt (*inductively & capacitively coupled plasma*; ICP und CCP)
- Mikrowellen- und Radiofrequenz angeregt (*radio frequency & microwave*; RF und MW)
- Wechsel- und Gleichstromplasmen (*alternating & direct current*; AC und DC)
- gepulste und kontinuierlich betriebene Plasmen (*continuous wave*; CW)

Forscher DES LEIBNIZ-INSTITUTS FÜR PLASMAFORSCHUNG UND TECHNOLOGIE E. V. (INP GREIFSWALD) veröffentlichten hierzu einen umfassenden Review mit detaillierten Informationen zur Erzeugung dieser technisch nutzbaren Niedertemperatur-Plasmen [63]. Die spezifische Ausführung einer angewandten Plasmatechnik kann durch die zuvor gelisteten Punkte präzise beschrieben werden. Im Sprachgebrauch werden die plasmachemischen Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten aus einer Gasphase (*plasma enhanced/activated/assisted chemical vapour deposition*; PECVD bzw. PACVD) unter dem Sammelbegriff „Plasmapolymerisation“ (verallgemeinernde Kurzform) gelistet. Die in der Fachliteratur etablierte Begrifflichkeit der Plasmapolymerisation beschreibt hierbei eine spezielle Form. Klassische Verfahren der Plasmapolymerisation finden in einem System des Niederdrucks statt und werden daher auch als ND-Plasmapolymerisation bezeichnet. Zudem ist die Ionisation der Gasphase auch unter atmosphärischen Druckbedingungen (sowie unter Hochdruckbedingungen) möglich [44, 65, 66]. Die relevanten Formen der Plasmapolymerisation werden im späteren Verlauf von Kapitel 2 noch präzisiert und schließlich auf die Abscheidung siliziumhaltiger Verbindungen durch ND-Plasmapolymerisation fokussiert (Kapitel 2.4.)

2.3.2 Plasmareinigung und -aktivierung

Die nichtschichtbildenden Ausprägungsformen der kalten Plasmen werden zusammenfassend zum Ätzen, Reinigen, Modifizieren und Aktivieren von Bauteiloberflächen verwendet. Die Erforschung und Anwendung der sog. trockenen Ätzverfahren sind aus historischer Sicht der Halbleitertechnik und -industrie zuzuordnen. Aus heutiger Sicht sind sie für die Fertigungsprozesse der Mikroelektronik unerlässlich. In Kombination mit Beschichtungs- und Maskierungstechniken ergeben sich strukturgebende Ätzverfahren (z. B. Silizium-Strukturätzen zur Herstellung von Mikro-Chips) [67]. Häufig werden hierzu chemisch hochreaktive halogenierte Ätzgase (Cl_2 , CF_4 , SF_6 etc.) verwendet, deren Reaktionsführung jedoch ein spezielles Umfeld (z. B. Abgasnachbehandlung) erfordert. Ausführlichere Darstellungen der umschriebenen Verfahren können den Veröffentlichungen von QUIRK *et al.* und ECONOMOU entnommen werden [67, 68].

Neben dem oberflächlichen Materialabtrag, der ein Bauteilvolumen reduziert und ggf. auch oberflächlich strukturiert, können die Ätzmechanismen auch zum Abtrag von adsorbierten Verunreinigungen genutzt werden. Hierdurch lassen sich schwach anhaftende Molekülstrukturen und auch stärkere Verunreinigungen (z. B. Flussmittelrückstände aus den Lötprozessen der Leiterplattenfertigung) von einer Bauteiloberfläche abtragen [31]. Am Beispiel der Flussmittelrückstände zeigt sich das Potential dieser plasmagestützten Reinigungsverfahren. Es ist davon auszugehen, dass die anorganischen Bestandteile einer Oberflächenverunreinigung (z. B. Aktivatoren und anorganische Säuren und Basen der Flussmittelrückstände) vornehmlich durch die plasmaphysikalischen Effekte (Impulsübertragung durch auftreffende Ionen – sog. Ionenbeschuss – an der Bauteiloberfläche) entfernt werden. Im Sprachgebrauch wird dieser stark anisotrope und zugleich nicht selektive Mechanismus als physikalisches Ätzen bezeichnet. Hierzu können Edelgase verwendet werden. Eine selektive und isotrope Ätzwirkung wird hingegen mit chemisch reaktiven Gasen (z. B. mit oxidierendem O_2 oder reduzierendem H_2) erzielt. Organische Adsorbate (z. B. Harze, Öle und Fette der Flussmittelrückstände) lassen sich durch die sog. plasmachemischen Reaktionen zu flüchtigen Bestandteilen (CO , CO_2 , Wasserdampf etc.) oxidieren und reduzieren, sodass die Reaktionsprodukte in einem kontinuierlich durchspülten ND-Reaktor abtransportiert werden [44]. Die Überlagerung von physikalischen und chemischen Ätzzvorgängen im Plasma kann zur Steigerung der Ätzrate (Materialabtrag pro Zeiteinheit) genutzt werden und wird als reaktives Ionenätzen (*reactive ion etching*; RIE) bezeichnet [31, 69].

Zudem kann der Abtrag leicht flüchtiger Adsorbat-Bestandteile durch die thermische Einwirkung (erhöhte Gas- und Ionentemperatur), durch den Niederdruck und auch durch die elektromagnetische Strahlungsemission (energiereiche UV-Strahlung) des Plasmas begünstigt werden. Im konkreten Anwendungsbeispiel (Leiterplatten mit technischer Oberflächenreinheit und z. T. korrosionsfördernden Flussmittelrückständen auf unterschiedlichen Material- und Oberflächenformen) liegen nach derzeitigem Stand der Wissenschaft kaum Erkenntnisse vor, inwieweit eine ND-Plasmavorbehandlung optimal zur Oberflächenreinigung genutzt werden kann. Zur Beantwortung dieser wissenschaftlichen Fragestellung sind in der Arbeit von SCHÖPE erste grundlegenden Erkenntnisse beschrieben [31]. Um die nachfolgende Abscheidung einer $\text{Si-O}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Plasmabeschichtung zu begünstigen (reduzierte Defektstellenanzahl etc.) wurde hierbei eine Optimierung der Plasmaprozessparameter durchgeführt [31]. Fertigungstypische Verunreinigungen (Flussmittelrückstände) wurden erfolgreich durch Argon-, Stickstoff- und insbesondere durch Sauerstoffplasmen von Modellsubstraten abgetragen [31].

Bei der Plasmaaktivierung einer Bauteiloberfläche entstehen im Wesentlichen dieselben ätzenden Plasmaspezies. Jedoch werden die Verfahren mit einer geringeren Intensität (z. B. Behandlungsdauer) und mit dem speziellen Ziel der Modifikation des Oberflächenbenetzungsverhaltens angewendet. Durch die Ausbildung reaktiver und funktioneller Oberflächengruppen (vornehmlich durch eine Anregung chemisch reaktiver Ätzelemente wie z. B. O_2) sowie einer zusätzlichen Erzeugung von Radikalstellen (durch Ionenbeschuss) wird die Bauteil-Oberflächenenergie beeinflusst. Damit kann eine modifizierte Benetzbarkeit der behandelten Bauteiloberflächen (Polymere, Keramiken, Metalle etc.) einhergehen. Hierdurch kann die nachfolgende Erzeugung einer stoffschlüssigen Verbindung (durch Kleben, Beschichten aus Gas- und Flüssigphasen etc.) begünstigt werden. Diese Art der Haftvermittlung zählt nach dem Stand der Technik zur gängigen Fertigungspraxis der industriellen Füge-/Verbindungstechnik und Halbzeug-Verarbeitung. Wegen der geringeren Prozesskosten und der einfachen Integration in bestehende Prozessabläufe wird dabei meistens die AD-Plasmatechnik genutzt [70, 71]. Weiterhin wurde von REGULA *et al.* gezeigt, wie durch Aktivierung eines Kupfersubstrates – mittels AD-Plasmatechnologie – die Defektstellendichte einer siliziumhaltigen pp-Beschichtung stark reduziert wird, was auf eine verbesserte Schichtanbindung zurückzuführen ist [72, 73]. In der Forschungsarbeit von BEHM werden Methoden vorgestellt, mit denen die haftvermittelnde Wirkung der Plasmaaktivierung untersucht werden kann [62]. Mit diesen Methoden konnte BEHM nachweisen, dass durch eine ND-Plasmaaktivierung (Vorbehandlung) die Anhaftung einer nachfolgend abgeschiedenen SiO_x -Plasmabeschichtung auf einem Polypropylen-Substrat gesteigert werden kann [62]. Zudem wird vermutet, dass es bei einer zu starken Vorbehandlungsintensität zur Erzeugung einer sog. schwachen Grenzschicht (*weak boundary layer*) kommt, welche die Schichthaftung auf einem reinen Substrat signifikant schwächt [62]. Um den gewünschten Effekt der maximalen Haftvermittlung zu erreichen, muss demnach die Vorbehandlungsintensität in Abhängigkeit von der verwendeten Plasmatechnik sowie des Substrat- und Schichtcharakters eingestellt werden.

Nach YASUDA *et al.* ist der oberflächliche Materialabtrag – im Englischen häufig als *ablation* bezeichnet – als kompetitiver Vorgang auch in Prozessen der Plasmapolymersation existent und kann nicht gänzlich unterdrückt werden [74]. Nachfolgend werden die relevanten Grundlagen dieser speziellen Form der Plasmabeschichtung ausführlich beschrieben.

2.3.3 Plasmapolymerisation und plasmapolymere Schichten im Überblick

Der Begriff Plasmapolymerisation ist in der klassischen Fachliteratur z. T. auch unter dem Synonym *glow discharge polymerization* verzeichnet [75–78]. Im Wortlaut ist hierbei die Assoziation zur konventionellen Polymerisation nach IUPAC lediglich historisch bedingt, da die Strukturbildung während einer Glimmentladung nicht den bekannten Reaktionskinetiken eines Ketten- oder Stufenwachstums aus repetitiven bzw. identischen Monomeren als Grundbausteinen Folge leistet [79, 80].

Im Allgemeinen beruht die Gemeinsamkeit aller Arten der Polymerisationen nach IUPAC auf einem dreistufigen Syntheseweg, der sich aus Initiation, Wachstum und Abbruch der Polymerbildungsreaktion zusammensetzt. Weiterhin setzt die Bildung von Polymerisaten hierbei eine polymerisierbare Struktur der Monomere, wie z. B. eine Doppelbindung, immer voraus. Im Speziellen unterscheidet sich die Synthese unterschiedlicher Polymerisate dabei u. a. entsprechend ihres jeweils spezifischen Reaktionsverhaltens der Monomere sowie der vorherrschenden Reaktionsbedingungen. [80]

Ausgangsstoffe der Plasmapolymerisation

Dem gegenüber steht die sog. Plasmapolymerisation, bei welcher der Aufbau einer makromolekularen Struktur innerhalb einer ionisierten Gasphase stattfindet. Zur technischen Umsetzung einer Plasmapolymerisation ist also die Siedetemperatur T_{sdp} und demzufolge auch der Dampfdruck p_D der Ausgangsstoffe relevant. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben ist, werden durch elektrisch induzierte Gasentladungen freie Ladungsträger erzeugt und innerhalb eines elektrischen Feldes beschleunigt, sodass diese durch Stoßprozesse und Impulsübertragung in Wechselwirkung mit den verwendeten Prozessgasen und chemischen Vorläufermolekülen stehen. Überschreitet die übertragene Energie den Wert einer bestimmten Bindungsenergie E_B , so kommt es zur Dissoziation bzw. zur molekularen Fragmentierung und folglich zur Entstehung unterschiedlicher, reaktiver Spezies (u. a. Radikale und Ionen). Durch die Vielfalt der somit potenziell möglichen Molekülfragmente kann der Terminus Monomer irreführend sein. Die reaktiven Teilchen werden während der Plasmapolymerisation in situ aus einer Vorstufe (identischer Moleküle) gebildet und können sich entsprechend der Plasmaprozessparameter stark unterscheiden. Demzufolge hat sich der Begriff *precursor* bzw. Präkursor (lat. *praecursor* „Vorläufer“) zur Beschreibung der chemischen Vorläufermoleküle etabliert. Ungleich zu den Monomeren einer Ketten- oder Stufenwachstumsreaktion benötigen die Präkursoren einer Plasmapolymerisation keine polymerisierbaren Strukturen (ungesättigte Bindungen, funktionelle Gruppen etc.). Plasmapolymere Beschichtungen können demnach auch aus konventionell nicht polymerisierbaren Verbindungen entstehen. Dadurch sind neuartige Molekül-/Schichtstrukturen möglich. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe, poly- und perfluorierter Kohlenwasserstoffe sowie viele siliziumhaltige Flüssigkeiten und Gase sind nur einige Beispiele für gängige Präkursorkategorien, die zur Plasmapolymerisation bzw. zur Abscheidung von Korrosionsschutzschichten verwendet werden.

Modellvorstellung zur Plasmapolymerisation

Bereits zu Beginn der 1970er Jahre studierten KAY und YASUDA *et al* die komplexen Abläufe der Plasmapolymerisation und erkannten die Koexistenz der beiden antagonistischen Vorgänge von Materialabscheidung und -abtrag. Zwar beziehen sich ihre Untersuchungsergebnisse auf Experimente mit Fluorkohlenwasserstoffen, jedoch konnten sie mit dem sog. CAP-Modell (*competi-*

tive ablation and polymerization) ein allgemein gültiges Schema zur Plasmapolymerisation ableiten. Die nachfolgende Abbildung 6 zeigt das sehr häufig zitierte und modifizierte CAP-Modell nach Yasuda zur vereinfachten Ablaufbeschreibung der Plasmapolymerisation im Niederdruck. [74]

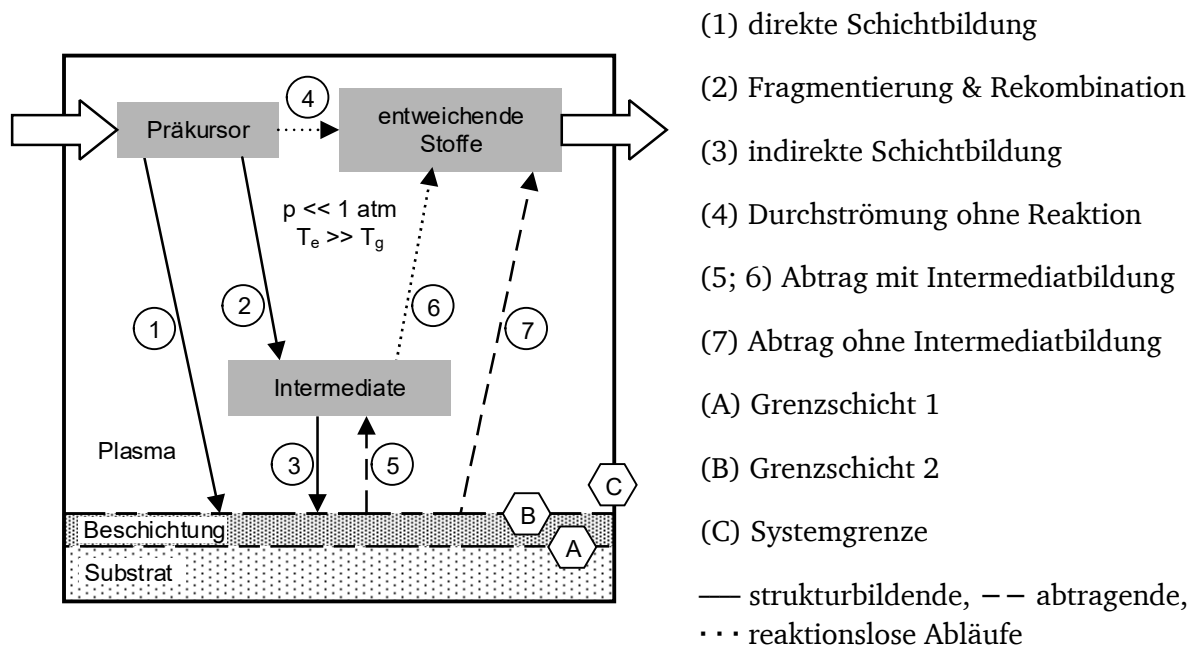


Abbildung 6: CAP-Modell nach Yasuda zur Beschreibung allgemeiner Zustände, Reaktionswege und Wechselwirkungen beteiligter Stoffe und Phasen während der Plasmapolymerisation innerhalb eines durchströmten Niederdrucksystems [51, 74, 77].

In Abbildung 6 werden die kompetitiven Wege der Strukturänderungen während der Plasmapolymerisation innerhalb eines Niederdrucksystems dargestellt. Diese Abläufe werden maßgeblich durch die vorherrschenden Reaktionsbedingungen beeinflusst. Dabei erfolgt der Abtrag einer Oberflächenstruktur, die Schichtabscheidung auf einer Oberfläche und auch die chemische Umsetzung der Präkursormoleküle (im Volumen der Gasphase) zeitgleich. Werden unterschiedliche Schichten in Folge abgeschieden, so wird dies als Laminierung bezeichnet. Eine Copolymerisation hingegen setzt generell die Verwendung von mindestens zwei ungleichen Präkursoren (zeitgleich im selben Prozess) voraus. [74, 77]

Im CAP-Modell kann die Schichtbildung über zwei Reaktionswege erfolgen. In der Route mit direkter Schichtabscheidung (Markierung 1 in Abbildung 6) entstehen aus den chemischen Vorläufer-/Präkursormolekülen unterschiedliche reaktive Spezies (durch energetische Einwirkung des Plasmas), welche sich unverzüglich als Beschichtung auf einer Oberfläche niederschlagen. Im Allgemeinen wird das Ziel verfolgt, vornehmlich die Substratoberflächen zu beschichten. Es ist jedoch zu beachten, dass in einem abgeschlossenen ND-Plasmasystem auch alle weiteren freiliegenden Oberflächen mehr oder weniger stark beschichtet werden. Der zweite, schichtbildende Reaktionsweg (Markierungen 2 und 3) erfolgt indirekt über sog. Intermediate. Dabei reagieren fragmentierte Molekülbausteine schon in der Gasphase zu sog. Intermediaten (z. B. größere Molekülstrukturen oder auch Partikel in unterschiedlicher Größe). Diese Zwischenprodukte können in einem kontinuierlich durchströmten Reaktor wieder aus dem betrachteten System entweichen (Markierung 6). Zudem besteht die Möglichkeit, dass diese Intermediate in eine Beschichtung mit eingebaut werden. Durch die energetische Plasmaeinwirkung können aus den Intermediaten z. T. auch wieder neue reaktive Spezies abgespalten werden, welche

Folgereaktionen (z. B. Schichtbildung auf der Oberfläche) eingehen. Weiterhin ist im CAP-Modell dargestellt, dass die Intermediate in Folge der oberflächenätzenden Vorgänge (z. B. Abtrag einer Substrat- oder Schichtoberfläche) auch weiter anwachsen können (Markierung 5). Der Schichtabtrag (engl. *ablation*) erfolgt durch Einwirkung der ätzenden Mechanismen im Plasma (z. B. Ionenbeschuss). Die aus einer Schichtoberfläche herausgelösten Teilchen verlassen das Niederdrucksystem entweder auf direktem Weg (Markierung 7) oder auf indirektem Weg über die Zwischenstufe der Intermediate (Markierung 6). [51, 55, 74, 77].

Um eine Verwechslung mit anderen Beschichtungsstoffen zu vermeiden wird in den folgenden Beschreibungen dieser Arbeit der in der Literatur gängige Wortzusatz „pp-“ verwendet, falls explizit auf plasmapolymerisierte Schichten Bezug genommen wird [81–83]. Grundsätzlich lassen sich die beschriebenen Vorgänge der Plasmapolymerisation sowohl klassisch, in einem System des Niederdrucks, als auch unter atmosphärischen Bedingungen realisieren [44, 84].

Anwendungsmöglichkeiten plasmapolymerer Beschichtungen

Durch die Vielfalt der möglichen Präkursor- und Prozessgase lassen sich mittels AD- und ND-Plasmapolymerisation sehr unterschiedliche Beschichtungen realisieren. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind dazu einige literaturbekannte Anwendungsmöglichkeiten gelistet.

Tabelle 1: Etablierte pp-Funktionsschichten und ihre Anwendungsbereiche nach dem Stand der Technik.

Funktion	Anwendungs- und Ausführungsbeispiele
Benetzungsmodifikation und <i>self-cleaning</i>	(super-)hydrophobe, hydrophile und oleophobe Schichten mit Nano-/Mikrostruktur und chem. Funktionalität [85–88]
Biokompatibilität	Beschichtung bioartifizieller und künstlicher medizinischer Implantate zur Steigerung der Verträglichkeit [89]
Biophysikalische und physikochemische Funktion	antimikrobielle Schichten zur reduzierten Biofilmbildung und antimikrobielle Wirkung nicht-schichtbildender Plasmen zur Sterilisation in medizinischen Anwendungen [90–93]
Gasbarriere (Permeation und Diffusion)	Beschichtungen von Kunststoffverpackungen für Pharmazeutika und Lebensmittel wie z. B. Getränke zur Haltbarkeitsverlängerung durch verminderte Durchlässigkeit von oxidativem O ₂ und entweichendem CO ₂ [41, 64]
Haftvermittlung	Substratvorbehandlung (Kapitel 2.3.2) und/oder Abscheidung einer haftvermittelnden Zwischenlage [74, 94]
Korrosionsschutz und Medienbeständigkeit	Schutz metallischer Oberflächen vor oxidativer Zersetzung durch Feuchtigkeit, Salze und ätzenden Medien [11, 12, 95]
Kratz-/Verschleißschutz	Hartstoffschichten für Werkzeuge und Maschinenelemente wie z. B. Getriebeteile [96]
Mediendurchlässigkeit	Membrantechnik zur Wasseraufbereitung/-entsalzung [97]
optische Funktion	Transmissionssteigerung durch anti-reflektierende/entspiegelte Oberflächen von Linsen für Mikroskope oder Brillen [88]

Aus Tabelle 1 heben sich einige Schichtfunktionen hervor, die zum Schutz von Leiterplatten vor korrosiven Umwelteinflüssen vielversprechend sind. Insbesondere die funktionellen Teilaspekte der Benetzungsmodifikation (Abweisung oberflächlicher H₂O-Tropfenkondensation), die sog. Gasbarriere (in Bezug auf korrosive Gase wie H₂S und SO₂) sowie die Haftvermittlung und Medienbeständigkeit (gegenüber gelösten Gasen und Salzen) können für einen umfassenden Korrosionsschutz relevant sein. Da eine einzige Schichtlage häufig nicht alle Anforderungen erfüllen kann, ist die Abscheidung mehrlagiger, multifunktionaler Schichten ein gängiger Entwicklungsansatz [55, 98, 99].

Atmosphärische Plasmapolymerisation ortsselektiver Schichten

Technisch erzeugte Atmosphären-/Normaldruckplasmen können, ebenso wie die ND-Plasmen, sowohl zur Oberflächenmodifikation (Aktivieren und Reinigen) als auch zur Abscheidung funktioneller Beschichtungen verwendet werden [71]. Die neueren AD-Plasmaprozesse sind dabei aus der klassischen ND-Plasmatechnik erwachsen (Ende des 20. Jahrhunderts). Zur Plasmaerzeugung unter atmosphärischen Bedingungen werden u. a. Systeme mit dielektrischer Barriereentladung (DBE) und im Speziellen sog. Plasmadüsen (Bauform) verwendet (Abbildung 7). Die AD-Plasmatechnik ermöglicht eine ortsselektive Beschichtung und Behandlung von Substraten/Bauteilen. [44]

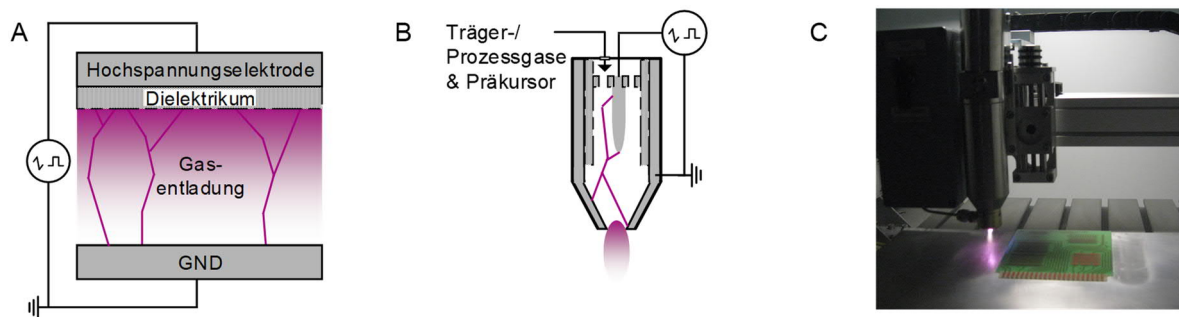


Abbildung 7: Ausführungsbeispiel einer dielektrischen Barriereentladung (A) sowie schematische (B) und bildliche (C) Darstellung eines atmosphärischen Plasmajets zur Oberflächenbehandlung und -beschichtung [70, 100].

DBE-Systeme besitzen zwei Elektroden (davon mindestens eine mit Dielektrikums-Verkleidung) welche einen Gasentladungsraum aufspannen. In diesem ist sowohl eine homogene als auch filamentartige Entladung möglich, wie in einer Publikation BRANDENBURG ausführlich nachgelesen werden kann [101]. Derartige Plasmasysteme können beispielsweise für die Innenrohrbeschichtung von Kraftwerkswärmetauschern (Antifouling-Effekt und Erhöhung des Wärmeübergangs) genutzt werden, wie in einem Schutzrecht von EDER *et al.* beschrieben wird [91]. Die DBE-Technik lässt sich sowohl bei plattenförmigen als auch in zylindrischen und komplexeren Anlagenkonstruktionen anwenden, weshalb sie auch in gasdurchströmten Plasmadüsen/-jets genutzt wird. Die energetische Gasanregung in Plasmajets muss dabei nicht zwangsläufig durch eine Barriereentladung erfolgen, weshalb unterschiedlichste Düsenkonstruktionen bekannt sind. Einige Ausführungsbeispiele und ihre Charakteristika können den Reviews von SCHÜTZE *et al.*, LAROSSI *et al.* und TENDERO *et al.* entnommen werden [70, 102, 103]. Üblicherweise treten die angeregten Träger-/Prozessgase (häufig verhältnismäßig kostengünstige Druckluft) sowie auch schichtbildende Fragmente der Präkursoren am Düsenkopf aus und treffen dann, mit definiertem Abstand und durch den Volumenstrom beschleunigt, ortsselektiv auf ein Bauteil.

Häufig wird die AD-Plasmatechnologie zur Reinigung und Aktivierung von Oberflächen verwendet, was in den meisten Anwendungsfällen eine Vorbehandlung für weitere Prozessschritte darstellt [70]. Durch die Möglichkeit zur Ausbildung von Plasmen mit vergleichsweise hoher Spezies- und Energiedichte (z. B. auch für das Plasma-Schmelzschneiden relevant) ist es durch Plasmajets möglich, stark anhaftende Oberflächenverunreinigungen abzutragen [70]. Die kinetische Energie des Plasmastrahls erzeugt bei derartigen Anwendungen einen hohen Wärmeeintrag in das behandelte Bauteil. Durch gezielte Anpassung von Prozessparameter (Energieeintrag, Volumenstrom, etc.) lässt sich der Ionisierungsgrad und somit auch die Temperatur des Freistrahls stark reduzieren. Nach dem Stand der Technik können damit auch temperaturempfindliche Oberflächen, wie z. B. Kunststoffe oder auch menschliche Haut behandelt werden [104]. Die Oberflächendekontamination und Sterilisation, im medizinischen Umfeld [105] oder auch während der Nahrungsmittel-Produktion [106], zählen dabei zu den neueren Anwendungsmöglichkeiten (aufwändige Zulassungsverfahren) dieser Technologie.

Die Oberflächenaktivierung durch Plasmajets hat sich bereits in weiten Teilen der industriellen Produktion als gängiges Verfahren etabliert. Die angestrebte Haftvermittlung zur Erzeugung einer formschlüssigen Verbindung (Kleben, Beschichten etc.) findet beispielsweise in der Montage von Autoscheinwerfern [107] oder neuerdings auch in der Vorbehandlung von 3D-Druck-Halbzeugen (Filamente oder Granulat der additiven Extrusions- und Schmelzschichtverfahren) [108] Anwendung. Durch oberflächliche Adsorption und Reaktion atmosphärischer Moleküle (H_2O , O_2 etc.) besitzen die plasmabehandelten Bauteile eine begrenzte Dauer der chemisch funktionellen Aktivierung, weshalb in der Regel eine zeitnahe Weiterverarbeitung der Teile erforderlich ist [100]. Die Kommerzialisierung der Oberflächenbehandlung und -beschichtung durch AD-Plasma wird besonders durch hochspezialisierte Unternehmen wie etwa die Firmen DIENER ELECTRONIC GMBH + CO. KG und PLASMATREAT GMBH vorangetrieben. Universitäten (RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM, UNIVERSITÄT GREIFSWALD etc.) und außeruniversitäre Forschungseinrichtungen (INSTITUT FÜR KUNSTSTOFFVERARBEITUNG IKV, FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR FERTIGUNGSTECHNIK UND ANGEWANDTE MATERIALFORSCHUNG IFAM etc.) leisten derzeit einen essentiellen Beitrag, um ein grundlegendes Verständnis für die ablaufenden Prozesse zu erlangen.

Durch die zahlreichen vorteilhaften Eigenschaften (ortsgenaue Substratbehandlung/-beschichtung ohne Vakuumtechnik, Integrationsfähigkeit in unterschiedlichste bestehende Prozessabläufe etc.) scheint die AD-Plasmatechnik vordergründig auch für das hier dargestellte Vorhaben – zur Abscheidung von Schutzbeschichtungen für die Elektronik – bedeutsam zu sein. Hierzu wurden bereits vor 10 Jahren erste konkrete Ansätze im Verbundprojekt „Protect-Select“ verfolgt, welches vom BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG (BMBF) gefördert wurde [109]. In einem weiteren BMBF-geförderten Verbundprojekt mit der Kurzbezeichnung „Apache“ wurde die Entladungscharakteristik von AD-Plasmaquellen grundlegend untersucht, um die Auswirkungen auf Substratoberflächen und somit den Mechanismus der Schichtabscheidung zu studieren [110]. Dieser bislang wenig erforschte Zusammenhang führt dazu, dass sich aktuelle Bestrebungen häufig darauf konzentrieren, die Stabilität/Quervernetzung der Schichten zu erhöhen [44]. Zwar sind aus einigen Publikationen auch Korrosionsschutzschichten bekannt, welche durch AD-Plasmapolymerisation erzeugt wurden [70, 72, 73, 111], dies soll jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Im Allgemeinen entsprechen die Schichteigenschaften in vielerlei Hinsicht bislang noch nicht dem Standard der Beschichtungen, welche durch ND-Plasmapolymerisation abgeschieden werden können [65]. Neben der Neigung zur chemischen Nachreaktion der abgeschiedenen Schichten, liegt eine weitere schwer beherrschbare Herausforderung der AD-Plasmapolymerisation in der damit einhergehenden und zumeist stark

ausgeprägten Partikelerzeugung [65, 66]. Durch Anbindung dieser Partikel am Substrat wird eine Schwächung von Schutzschichten erzeugt [66]. Unter den gegebenen atmosphärischen Bedingungen ist zusätzlich zur Partikelbildung auch die Entstehung von gesundheitsgefährdenden und reizenden Gasen (O_3 , NO_x etc.) ein zu beachtender Aspekt der Arbeitssicherheit, welcher eine erhebliche Rolle für die Technologieeinführung in etablierten Produktionsstätten spielt [44, 112, 113]. Zur Beschichtung von temperaturempfindlichen Bauteilen auf Leiterplatten ist der üblicherweise erhöhte Energie- und Wärmeeintrag während der AD-Plasmapolymerisation zudem ein kritischer Faktor, weshalb vorzugsweise rein metallische hitzestabile Bauteile (Rohre, Leitschaukeln etc.) mit den zuvor genannten Schutzschichten ausgestattet werden [44]. Zusammenfassend hat sich die AD-Plasmatechnik bislang weniger im Bereich der atmosphärischen Plasmapolymerisation, sondern vielmehr im Anwendungsfeld der nicht-schichtbildenden Plasmen etabliert [44, 70].

Niederdruckplasmapolymerisation fluorhaltiger Schichten

Neben den genannten Lackierverfahren und der Beschichtung mit Parylenen (Kapitel 2.1.3) ist die ND-Plasmapolymerisation fluorhaltiger Schichten ein weiterer bekannter Ansatz zur Abscheidung verlässlicher Elektronik-Schutzschichten [77, 114, 115]. Als potentielle Ausgangsstoffe für Plasmaprozesse besitzen bestimmte fluorhaltige Gase, wie z. B. Tetrafluormethan (CF_4), die besondere Eigenschaft, dass sie unter Beimischung weiterer Prozessgase (z. B. O_2) sowohl zur Strukturabscheidung/Beschichtung als auch zum Ätzen (Oberflächenreinigung) verwendet werden können [74, 116].

Im Allgemeinen stehen der Verwendung poly- oder perfluorierter Kohlenwasserstoffe (FKW) einige schwerwiegende Kritikpunkte gegenüber, die es zu beachten gilt. Auf Grund ihres z. T. sehr hohen relativen Treibhauspotentials sowie ihres gesteigerten ökotoxikologischen Gefährdungspotentials einiger dieser sog. F-Gase, welche sich durch eine außerordentliche Persistenz und somit Bioakkumulationsfähigkeit auszeichnen, ist die Freisetzung in eine belebte Umwelt zu vermeiden. Die in der Elektronik übliche Bezeichnung *halogen-free* (≤ 1500 ppm) bezieht sich in den zugrundeliegenden Standards hauptsächlich auf Brom und Chlor, unter Vernachlässigung von Fluor [117]. Für den Elektronikschutz ist die Plasmapolymerisation fluorhaltiger Schichten entsprechend der europäischen RoHS-Richtlinien zwar nicht untersagt, dennoch sind zum Schutz von Anlagen-Bedienpersonal, Produktionsstätten und der Umwelt erhöhte Sicherheitsvorkehrungen zu treffen.

Der aktuelle Stand der Technik zur Verwendung von halogenhaltigen Gasen in Plasmaprozessen geht hierbei vor allem auf etablierte Prozesse der industriellen Halbleitertechnik zurück, welche zum Plasma-Strukturätzen von Silizium-Chips sowohl FKWs, Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und weitere anorganische F-Gase in größerem Umfang verwenden [67]. Häufig werden Tetrafluormethan (CF_4) und Schwefelhexafluorid (SF_6) als Ätze-gase verwendet, welche beide ein enorm hohes Erderwärmungspotenzial besitzen (auf einen Zeitraum von 100 Jahre gemittelte Erderwärmungswirkung, mit CO_2 -Äquivalenzen von 7390 für CF_4 und 22800 für SF_6) [118]. Dabei können nicht nur die Ausgangsstoffe, sondern auch manche Reaktions- und Nebenprodukte dieser Prozesse problematisch sein. So sollen technische Sicherheitsvorkehrungen (Abgasreinigung durch spezielle Absorber) stark aggressive und gasförmige Produkte, wie beispielsweise $HF_{(g)}$, neutralisieren. Diese Notwendigkeit stellt einen nicht zu vernachlässigenden Kostenfaktor dar. Weiterhin ist zu beachten, dass die sog. neue F-Gase-Verordnung der EU (Nr. 517/2014 über fluorisierte Treibhausgase) zwar hauptsächlich auf fluorhaltige Kältemittel in Kälte- und Klimaanlage abzielt, im Allgemeinen soll aber hierdurch die Verkaufsmenge von F-

Gasen vom Zeitpunkt des Inkrafttretens im Jahr 2015 bis 2030 schrittweise um 80% deutlich reduziert werden. Durch den Zusammenhang von Angebotsverknappung trotz Bedarf und Nachfrage ist mit einer stark zunehmenden Preissteigerung zu rechnen, sodass auch scheinbar geringe Präkursormengen (zur ND-Plasmapolymerisation dünner, fluorhaltiger Schichten) für Wirtschaftlichkeitsrechnungen stark ins Gewicht fallen könnten.

Fluorhaltige PCBA-Schutzschichten aus Prozessen der ND-Plasmapolymerisation sind bereits kommerziell verfügbar. Auf Grund schwindender Kundenakzeptanz, welche auf die zuvor beschriebenen Umweltschutzaspekte und Gefährdungspotentiale zurückzuführen ist, wächst das Verlangen nach alternativen Beschichtungsstoffen zunehmend.

2.4 Niederdruckplasmapolymerisation siliziumbasierter Schichten

Zur Findung langfristiger Lösungen für PCBA-Schutzbeschichtungen werden nachfolgend Reaktorkonzepte, Präkursoren und weitere Einflussfaktoren zur Abscheidung siliziumbasierter Funktions-/Schutzschichten mittels Niederdruckplasmapolymerisation nach dem aktuellen Stand der Technik dargestellt. Dabei wird ein Einblick in das technologische Potential und den bisherigen Nutzen dieser pp-Beschichtungen gegeben. In Abbildung 60 (Seite 138) wird der komplexe Zusammenhang zwischen den Einflussfaktoren und Beschichtungsergebnissen veranschaulicht. Die Darstellung ist in Bezugnahme auf das verwendete Reaktorkonzept dieser Doktorarbeit zu betrachten.

2.4.1 Reaktorkonzepte

Neben den bekannten Parallelplattenreaktoren existieren viele weitere und z. T. sehr unterschiedliche Reaktorkonzepte, die zumeist für einen ganz bestimmten Zweck ausgelegt sind. Die Auslegung dieser Systeme erfolgt nach bestimmten Anwendungskriterien und Einsatzgebieten. So sind die Reaktoren aus dem Bereich der grundlagenorientierten Plasmaforschung idealerweise so aufgebaut, dass ganz gezielt bestimmte Plasmaeigenschaften (Entladungscharakteristika, Plasmazusammensetzung, Ätz- und Schichtbildungsmechanismen etc.) in situ untersucht werden können [57, 63, 119–121]. Im Review von THIRY *et al.* werden die gängigsten Methoden zur Plasmadiagnostik ausführlich beschrieben und deren Einsatzmöglichkeiten in bestimmten Forschungsreaktoren bewertet [57]. So kann z. B. die Methode der Absorptionsspektroskopie bzw. in situ FTIR-Spektroskopie zur Konzentrationsbestimmung einzelner Neutralteilchen, Radikale sowie atomare und metastabile Teilchenzustände im Plasmavolumen eines Reaktors genutzt werden [57, 120]. Die Methoden der optischen Emissionsspektrometrie (OES) und sog. Langmuir-Sonden sind weitere plasmadiagnostische Möglichkeiten, mit denen u. a. die Elektronentemperatur und -dichte bestimmt werden können [57, 119].

Im Rahmen der anwendungsorientierten Forschung (industrielles Interesse) werden die Reaktoren zumeist so optimiert, dass ein Substrat bestmöglich beschichtet, aktiviert oder geätzt/gereinigt werden kann und hohe Durchsatzraten (Anzahl der behandelten/beschichteten Substrate pro Zeiteinheit) bzw. geringe Taktzeiten erreicht werden. Diese Reaktoren sind auf die individuelle Form und Größe bestimmter Substrate angepasst. So wird beispielsweise die Plasmapolymerisation zur Abscheidung von O₂-Barrierebeschichtungen auf Kunststofffolien (z. B. kostengünstiges Verpackungsmaterial) in Rolle-zu-Rolle Prozessen realisiert [55, 122]. Zur Beschichtung von Kunststoffhohlkörpern (Flaschen, Behälter, Spritzen etc.) sind Reaktoren/Verfahren bekannt, die darauf ausgelegt sind, sehr dünne plasmapolymere SiO_x-Barrieren innerhalb einer Beschichtungszeitdauer < 5 s zu erzeugen [64, 123, 124]. Häufig werden in diesen

Prozessen mikrowellenangeregte Plasmen (induktive Energieeinkopplung) verwendet, um durch einen erhöhten Ionisierungsgrad kurze Taktzeiten zu realisieren.

Plasmareaktoren und -verfahren für die industrielle Elektronikproduktion werden üblicherweise nach Kundenspezifikationen von spezialisierten Anlagenherstellern (z. B. DIENER ELECTRONIC GMBH + CO. KG, EUROPLASMA NV, P2I LTD oder PLASMATREAT GMBH) bereitgestellt. Dabei ist v. a. die Plasmapolymerisation fluorhaltiger Schichten (Seite 22) und weniger die Abscheidung siliziumbasierter Schichtsysteme bekannt. Nach dem aktuellen Stand der Technik wird die Plasmapolymerisation zur Abscheidung von Schutzbeschichtungen innerhalb der weltweiten Elektronikfertigung nur sehr vereinzelt eingesetzt (im Vergleich zu den Lackierverfahren). Die verhältnismäßig geringe Anzahl an Reaktorkonzepten ist hauptsächlich in der Patentliteratur beschrieben und nicht immer vollständig offengelegt (z. T. Betriebsgeheimnis). Mit der nachfolgenden Abbildung 8 werden zwei unterschiedliche Konzepte zur Abscheidung von Schutzbeschichtungen mittels ND-Plasmapolymerisation näher beschrieben, wobei der Reaktor in Teilabbildung B insbesondere auf die Beschichtung von *consumer electronics* abzielt [125]. Beide Systeme können sowohl zur Substratvorbehandlung als auch zur Plasmapolymerisation genutzt werden [125].

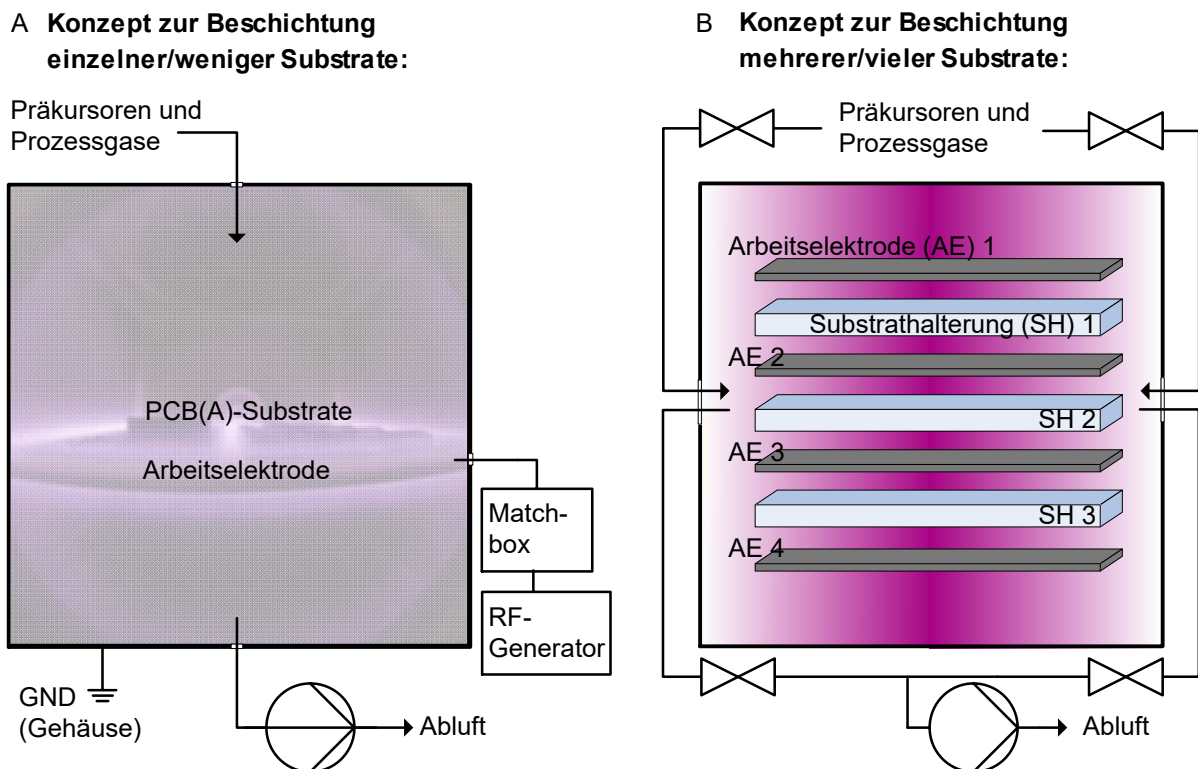


Abbildung 8: Zwei unterschiedliche Reaktorkonzepte zur Beschichtung von PCB(A)s mittels Niederdruck-Plasmapolymerisation. Mit dem Reaktorkonzept in Teilabbildung A werden Einzelsubstrate einseitig auf einer Arbeitselektrode (AE) beschichtet. Im Reaktorkonzept der Teilabbildung B werden die Substrate in speziellen Halterungen zwischen einzelnen Arbeitselektroden gelagert und beidseitig beschichtet [125].

In Abbildung 8 A wird ein Reaktorkonzept bzw. eine Versuchsanlage der Firma SIEMENS AG zur Beschichtung von Einzelsubstraten gezeigt. Mit diesem Plasmareaktor können homogene defektstellenfreie $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schutzbeschichtungen abgeschieden werden. Durch das verhältnismäßig kleine Kammervolumen (rund 56 l) ist die Anzahl der Leiterplatten, welche auf der horizontal montierten Arbeitselektrode gelagert werden, sehr gering. In dieser Plasmakammer sind keine speziellen oder standardisierten Halterungen vorgesehen, sodass die Substrate an den

Auflageflächen nicht beschichtet werden (einseitige Substratbeschichtung). Die Arbeitselektrode ist durch elektrisches Isolationsmaterial vom Reaktorgehäuse getrennt, welches als GND-Elektrode (engl. *ground*) genutzt wird. Weiterhin kann die Arbeitselektrode gewechselt werden, wodurch unterschiedliche Ausführungsformen (Materialart, gelocht oder durchgängig geschlossen etc.) möglich sind. Die Strömungsführung der Präkursor- und Prozessgase erfolgt in festgelegter vertikaler Richtung (von oben nach unten).

Demgegenüber steht in Abbildung 8 B ein Reaktorkonzept zur zeitgleichen Beschichtung mehrerer Substrate, welches durch ein Patent der Firma EUROPLASMA NV geschützt wird. Im Schutzrecht wird das verhältnismäßig große Kammervolumen (490 l) beispielhaft beschrieben. So wird angegeben, dass z. B. 200 Smartphones oder 100 Tablets in der Kammer platziert werden können. In der Patentskizze wird ein Reaktor-Ausführungsbeispiel mit vier einzelnen Arbeitselektroden und dazwischenliegenden Substrathalterungen abgebildet, wobei die Halterungen nicht näher beschrieben werden (standardisierte oder spezielle Werkstückträger, manuelle oder automatisierbare Bestückung etc.). Auch der Anschluss der Arbeitselektrode(n) und die Position der GND-Elektrode werden nicht näher spezifiziert. Es wird jedoch eine bevorzugte Anregungsfrequenz von 40 kHz oder 13,56 MHz genannt. Ein besonderes Merkmal der Anlage besteht darin, dass die Richtung der horizontalen Strömungsführung – durch entsprechende Ventileinstellungen – variiert werden kann. Im Patent werden u. a. Organosilane und auch das Hexamethyldisiloxan als mögliche Präkursoren vorgeschlagen, die in Kombination mit weiteren Prozessgasen (Ar, H₂, He, N₂, O₂ etc.) zur Plasmapolymersation genutzt werden können. [125]

2.4.2 Präkursoren und weitere Einflussgrößen

Die Eigenschaften und Korrosionsschutzwirkung von pp-Beschichtungen werden durch die verwendeten Reaktorkonzepte, Prozessparameter (Anlagen- und Einstellparameter etc.) und v. a. durch die eingespeisten Präkursoren und Prozessgase beeinflusst.

Präkursoren und Prozessgase (Präkursorsysteme)

Zur Abscheidung siliziumbasierter pp-Schichten werden Silane und deren Derivate als Präkursoren verwendet. Sie stellen die notwendige Edukt-Hauptkomponente dar. Durch den Zusatz weiterer Träger- und Prozessgase können z. T. die chemischen und physikalischen Schichteigenschaften beeinflusst werden. Alle gasförmigen Ausgangsstoffe (Präkursoren und Prozessgase) eines Beschichtungsplasmas können – entsprechend ihres chemischen Reaktionsverhaltens – jeweils einer der nachfolgenden drei Kategorien (Tabelle 2) zugeordnet werden [74].

Tabelle 2: Klassifizierungsmöglichkeit der Präkursor- und Prozessgase entsprechend ihres jeweiligen chemischen Reaktionsverhaltens und Angabe einiger Beispiele [74].

Klassifizierung	Erklärung	Edukt Beispiele
chem. nicht reaktiv „plasmaphysikalisch“	kein Verbrauch der Edukte durch chem. Reaktion und somit ohne Produktbildung hieraus (physikalisches Plasmaätzen durch Ionenbeschuss)	Edelgase
chem. reaktiv „plasmachemisch“	Edukt-Verbrauch durch chemische Reaktion; in Reinform jedoch ohne Plasmabeschichtung	H ₂ , O ₂
schichtbildend	chem. reaktiv mit Potential zur Bildung einer Feststoffphase (Beschichtung oder Partikel)	Silane und deren Derivate

Grundsätzlich ist es mit allen drei gelisteten Klassifizierungen möglich, dem Plasma ausgesetzte Oberflächen zu verändern. Falls die Prozessgase (Edelgase, H₂, O₂ etc.) ohne weitere Präkursorgase (schichtbildend) verwendet werden, so findet keine Schichtabscheidung statt. Die Substratoberflächen werden somit nur durch ätzende Vorgänge (Plasmareinigung und -aktivierung) verändert (Kapitel 2.3.2). In Kombination mit schichtbildenden Präkursorgasen ergeben sich sog. Präkursorsysteme [126]. Hier muss zwischen zwei Arten an Prozessgasen unterschieden werden, da diese sich in ihrem Reaktionsverhalten unterscheiden. So können die chemisch nicht reaktiven Inertgase (plasmaphysikalische Wirkung) zur Erzeugung sehr dichter pp-Beschichtungen genutzt werden (CASING-Effekt – *cross-linking via activated species of inert gases*) [94, 127, 128]. Durch Ionenbeschuss und dem daraus resultierenden Abtrag schwach anhaftender Schichtstrukturen ist die Erzeugung sehr stabiler pp-Schichtstrukturen möglich (zusätzliche Prozesszeitdauer) [127, 128]. Die chemisch reaktiven Prozessgase (plasmachemische Wirkung) können in einem Präkursorsystem ebenfalls zum Abtrag bereits abgeschiedener Schichtstrukturen beitragen und somit den physikalischen und v. a. den chemischen Schichtcharakter beeinflussen [74]. Zudem sind chemische Reaktionen mit schichtbildenden Spezies möglich, sodass diese Prozessgase aktiv an der Schichtabscheidung beteiligt sind und die Zusammensetzung der pp-Schichten direkt beeinflussen. Eine Sonderrolle wird dem zweiatomigen Stickstoff zugesprochen. Es kann, ebenso wie die Edelgase, zur Ionisierung anderer Moleküle genutzt werden [74]. In Folge einer reduzierten mittleren freien Weglänge steigt die Anzahl der Stoßprozesse im Plasmavolumen und somit die Energieübertragung auf reaktionsfähige Präkursorteilchen [126, 129]. So werden in Beschichtungsplasmen, durch Beimischung von N₂, z. T. die Abscheideraten erhöht [126]. Nach den Erkenntnissen von YASUDA *et al.* kann der Stickstoff zudem von organischen Beschichtungsstoffen (z. B. Schichten aus Ethin-Präkursor) aufgenommen werden [74]. Bei der Abscheidung siliziumbasierter pp-Beschichtungen (z. B. Schichten aus Hexamethyldisiloxan/O₂-Präkursorsystem) wird angenommen, dass N₂ keine kovalente Anbindung bzw. chemische Reaktion mit dem Beschichtungsmaterial eingeht [126].

Neben dem schichtbildenden Reaktionsverhalten der Präkursoren/Präkursorsysteme sind die Verfügbarkeit (Kosten), das Gefährdungspotential während der Handhabung (Entflammbarkeit, Toxizität etc.) und die prozesstechnische Verwendbarkeit (Siedepunkt, Dampfdruck etc.) signifikante Faktoren zur Auslegung und Bewertung von Plasmaprozessen. Für die großtechnische Nutzung innerhalb der Elektronikfertigung (SIEMENS AG) sind Präkursoren mit hohem Personen- und Umwelt-Gefährdungspotential oder einer aufwändigen Prozessierung (geringe Lagerstabilität, hohe Siedetemperatur etc.) unerwünscht. Die Schichtabscheidung muss unter moderaten thermischen Bedingungen durchführbar sein, um eine Schädigung elektronischer Baugruppen zu vermeiden. Für die Verwendung der Plasmapolymerisation innerhalb anderer Industriezweige (Chemiebranche, Halbleitertechnik, Verpackungsindustrie etc.) kann sich die Gewichtung dieser Faktoren auf Grund der vorherrschenden Rahmenbedingungen ändern. Nachfolgend wird eine kompakte Zusammenfassung einiger siliziumhaltiger Stoffgruppen gegeben, welche potenziell als Präkursoren zur ND-Plasmapolymerisation genutzt werden können. Das halbleitende Silizium-Atom übernimmt hierbei die Schlüsselrolle innerhalb einer Beschichtung, da es sowohl in der Lage ist eine kovalente Bindung mit Kohlenstoff einzugehen als auch halbmetallische Bindungseigenschaften besitzt [44].

Es ist bekannt, dass unter erhöhten Sicherheitsvorkehrungen sowohl cyclische Silane (Si_n-H_{2n}) als auch offenkettige Silane (Si_n-H_{2n+2}) als Präkursoren eingesetzt werden [123, 130–132]. Unter kontrollierter Zudosierung oxidierender Reaktionspartner ist damit die Abscheidung reiner

SiO_x-Beschichtungen möglich. Insbesondere das niedermolekulare Monosilan (SiH₄) birgt allerdings ein hohes Gefährdungspotential, da es bei Kontakt mit Luftsauerstoff (atmosphärische Bedingungen) explosionsartig/pyrophor reagiert [133]. Stabilere Präkursormoleküle können in der Gruppe der Organosilane (siliziumorganische Verbindungen) gefunden werden. Diese Stoffe zeichnen sich durch die kovalente Anbindung von Kohlenstoff (z. B. Si-C-Bindung) aus. Die Sammelbegriffe Organohalogensilane und Halogensilane (ohne organischen Rest) umfassen weitere bekannte Präkursoren, welche allerdings für halogenfreie Elektronik uninteressant sind. Die Silazane (charakteristische Si-N-Bindung) und auch die verwandten Siloxane (Si-O-Bindung) sind ebenfalls bekannte Stoffgruppen zur Abscheidung von pp-Beschichtungen [74]. Insbesondere zur Erzeugung von pp-SiO_xC_yH_z-Schichten, sind die siliziumorganischen Siloxane häufig genutzte Ausgangsstoffe. In den Werken von YASUDA [74] und D'AGOSTINO *et al.* [116] sind zahlreiche Siloxane gelistet, die als Präkursoren zur Niederdruckplasmapolymerisation genutzt werden können. Innerhalb dieser Auflistungen ist das Hexamethyldisiloxan (HMDSO) eines der am häufigsten verwendeten Eduktstoffe der Plasmapolymerisation. Durch seine vorteilhaften Eigenschaften (verhältnismäßig geringes Gefährdungspotential, geringe Kosten, einfache Handhabung und Verwendbarkeit etc.) ist dieses Molekül sowohl für die Plasma-Grundlagenforschung, die anwendungsorientierte Wissenschaft als auch für die kommerzielle Abscheidung von pp-Schichten geeignet. Mit HMDSO ist die Anpassung des chemischen Schichtcharakters in einem weiten Bereich (von polymer- bis glasartig) möglich, wodurch auch die Gebrauchseigenschaften der pp-Beschichtungen eingestellt werden können [134].

Prozessparameter und Beschichtungsbedingungen

Neben den verwendeten Reaktoren und Präkursorsystemen sind noch weitere Anlagen-, Verfahrens-, und Prozessparameter (festgelegte Größen und Einstellparameter) für den Ablauf und das Beschichtungsergebnis einer Plasmapolymerisation entscheidend.

Aus dieser Vielzahl an Einflussfaktoren ist die verwendete Anregungsfrequenz zumeist eine festgelegte Größe (40 kHz oder 13,56 MHz für CCP-Prozesse). In vielen bekannten Anwendungsfällen wird ein 13,56 MHz Generator genutzt [63, 64, 95, 135]. Mittels dieser Standardfrequenz kann die elektrische Leistung entweder kontinuierlich oder gepulst in das Plasmasystem eingebracht werden. Mit dem gepulsten Betriebsmodus ist eine zusätzliche Einflussgröße vorhanden, mit welcher die Schichtabscheidung beeinflusst werden kann [64, 135]. Die 40 kHz Plasmasysteme werden zumeist kontinuierlich betrieben, wobei verhältnismäßig wenige Anwendungsbeispiele [87, 96, 125] bekannt sind, in denen diese Frequenz genutzt wird. Eine pauschale Korrelation zwischen der genutzten Anregungsfrequenz und den Beschichtungseigenschaften (Abscheideraten, chemische Schichtzusammensetzung etc.) lässt sich nur schwer herstellen.

Die eingekoppelte elektrische Leistung P ist eine wählbare Einflussgröße, deren Betrag ein spezifisches Mindestmaß überschreiten muss, sodass die Erzeugung reaktiver Teilchen und somit die Schichtbildung erfolgen kann. Zur Beschreibung der limitierenden Faktoren einer Plasmapolymerisation wurde bereits in den 1970er Jahren der Zusammenhang zwischen der eingekoppelten Leistung sowie dem Eingangsvolumenstrom \dot{V} (Einstellgröße) und der molaren Masse M eines Präkursors erkannt. Dieser Zusammenhang ist als sog. YASUDA-Faktor Y_F bekannt. [136]

$$Y_F = \frac{P}{\dot{V} \cdot M} \quad (5)$$

In kontinuierlich durchströmten Reaktoren beschreibt das dargestellte Verhältnis Y_F die Energie, welche pro Präkursorteilchen zur Verfügung steht. Dieser Zusammenhang stellt einen vereinfachten Skalierungsparameter dar, zu dem zahlreiche Untersuchungen veröffentlicht wurden. Mit dem YASUDA-Faktor kann das Schichtwachstum in drei wesentliche Ausprägungsformen/Bereiche heruntergebrochen werden: [128, 136–138]

- Für kleine Y_F -Beträge ist der Energieeintrag der limitierende Faktor, sodass nur ein Teil der Präkursormoleküle an der Schichtbildung beteiligt ist. In diesem Bereich kann die Abscheiderate (abgeschiedene Schichtdicke pro Zeiteinheit) durch eine P-Steigerung erhöht werden. Es ist davon auszugehen, dass sich die chemischen Zusammensetzungen der Präkursoren und der abgeschiedenen Beschichtungen stark ähneln.
- Im Übergangsbereich ist ein ausreichender Energiebetrag vorhanden, sodass theoretisch alle Präkursormoleküle zu reaktiven Spezies dissoziieren können.
- Für große Y_F -Beträge ist die Abscheiderate durch die eingespeisten Präkursormoleküle limitiert. Durch die erhöhte Dissoziationsrate ist davon auszugehen, dass sich der chemische Schichtcharakter in diesem Bereich stärker von den Präkursormolekülen (Zusammensetzung und Struktur) unterscheidet.

Die Beschichtungsdauer ist eine weitere Größe, mit der eine gewünschte Schichtdicke eingestellt werden kann. Im Allgemeinen steigen mit zunehmender Beschichtungsdauer auch die Schichtdicken auf einem Substrat an. Der genaue Zusammenhang zwischen Beschichtungsdauer und Schichtdicke (z. B. lineares Schichtwachstum) ist zumeist von weiteren Faktoren (z. B. Erwärmung durch kapazitiven Energieeintrag) abhängig und muss daher für jedes Plasmasystem individuell überprüft werden.

Der Prozessdruck während einer ND-Plasmapolymerisation lässt sich zumeist in einem festgelegten Rahmen bzw. in Abhängigkeit der verwendeten Anlagentechnik einstellen und konstant halten. Dementsprechend entscheiden – in kontinuierlich durchströmten Reaktoren – die Flussraten und Partialdrücke der Präkursor- und Prozessgase (sowie die geometrischen Beschaffenheiten in einer Beschichtungskammer) über die Verweilzeiten der Teilchen. Detailliertere Zusammenhänge werden z. B. in den Standardwerken von YASUDA beschrieben. [74, 136, 139]

Weiterhin sind die Beschaffenheiten der Reaktorkonzepte (Kapitel 2.4.1) und Substrate (Form, Größe, Positionierung etc.) Einflussgrößen, die sich z. B. auf die Strömungsführung oder auch auf die Ausbreitung des elektrischen Feldes während einer Plasmapolymerisation auswirken. So wurden beispielsweise in der Arbeit von BAHROUN die lokalen Strömungsgeschwindigkeiten sowie die Gasverteilung in einem Plasmareaktor simuliert, wobei die Simulationsergebnisse mit den experimentell ermittelten Schichtdickenverteilungen auf flachen Foliensubstraten in Korrelation gebracht werden konnten [64]. Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass die zu beschichtenden Substrate selbst – auf Grund ihrer individuellen chemischen und physikalischen Materialeigenschaften (Zusammensetzung, Oberflächenrauigkeit/-reinheit etc.) – z. T. auch Einfluss auf die Beschichtungsergebnisse nehmen. So können sich z. B. die Eigenschaften eines metallischen Substrates (Cu, Sn mit technischer Reinheit etc.) auf die Anhaftung einer $\text{Si-O}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schicht auswirken.

2.4.3 Eigenschaften der $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten

Das nachfolgende Kapitel soll dazu genutzt werden, die literaturbekannten Eigenschaften der plasmapolymerten $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Beschichtungen darzustellen. Dabei wird z. T. eine Verknüpfung zu gängigen Analysemethoden der Nano-/Dünnschichttechnologie gezogen.

Bestimmung der Schichteigenschaften

Bislang ist eine experimentelle und empirische Vorgehensweise üblich, um den Zusammenhang zwischen Anlagen-/Plasmaprozessparameter und den resultierenden Schichteigenschaften zu untersuchen. Bei den Methoden zur empirischen Untersuchung und Entwicklung dünner pp-Schichten wird grundlegend zwischen der klassischen ex-situ (nach Schichtabscheidung) und in-situ (während der Schichtabscheidung) Diagnostik unterschieden. Eine einwandfreie und ganzheitliche Vorhersage der Plasmazustands- und Teilchentransportcharakteristika sowie der daraus entstehenden Schichteigenschaften ist durch rein modellbasierte numerische Simulationen zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht vollständig möglich. Allerdings gibt es auch hierzu erste Ansätze und Bestrebungen, die dem Bereich der Grundlagenforschung zuzuordnen sind. So gibt es z. B. im Sonderforschungsbereich mit transregionaler Zuordnung SFB-TR 87 („Gepulste Hochleistungsplasmen zur Synthese nanostrukturierter Funktionsschichten“) ein leitgedankliches Ziel zur Überwindung der empirischen Erforschung dünner Schichten [140, 141]. Diese Zielsetzung resultiert nicht zuletzt aus der Tatsache, dass die Abscheidung dünner pp-Funktionsschichten während der vergangenen Jahrzehnte in einem weiten Bereich der Technik und Wissenschaft Einzug gehalten hat.

Optisch transparente Elektronikschutzschichten

Während für viele Anwendungen eine optische Transparenz des pp-Schichtmaterials erstrebenswert ist (z. B. Schichten auf Lebensmittelverpackungen) [62, 64, 142], stellt ebene diese fehlende Sichtbarkeit der Schichten auf Leiterplatten nach derzeitigem Wissensstand eine ungelöste Herausforderung dar. Nasschemisch abgeschiedene *conformal coatings* beinhalten zur einfachen Begutachtung und Qualitätskontrolle teilweise Farbstoff-Additive oder photolumineszierende Verbindungen als Indikator einer erfolgreichen Schichtabscheidung [5]. Für Beschichtungsstoffe, welche aus der Gasphase abgeschieden werden, ist die Erzeugung einer farbstoffbasierten Indikatorfunktion bislang hauptsächlich für Parylene-Schichten bekannt [41]. Dem gegenüber stehen plasmapolymere $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten, welche derzeit nur mit Hilfe stark spiegelnder Oberflächen (z. B. polierte Siliziumwafer) gut sichtbar gemacht werden können. Verfahren zur Schichtdickenmessung und Benetzungsanalysen (z. B. H_2O -Kontaktwinkelmessungen) sind mögliche Alternativen zum Nachweis einer erfolgreichen Schichtabscheidung. Diese Möglichkeiten der Schichtinspektion sind zwar leicht zugänglich, allerdings können sie in der Praxis (Qualitätssicherung der Elektronikfertigung) nur punktuell angewendet werden. Darüber hinaus werden damit keine Erkenntnisse über die Korrosionsschutzwirkung erbracht. Um PCB(A)s vor Korrosion zu schützen, sind spezielle Eigenschaften (Beschichtungshomogenität, Schichtbeständigkeit gegenüber korrosiv wirkenden Umgebungseinflüssen, geringe Anzahl an Defektstellen etc.) der $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Beschichtungen notwendig, die immer in Abhängigkeit der eingesetzten Präkursoren sowie der verwendeten Anlagen- und Prozessbedingungen experimentell überprüft werden müssen. Aus der Literatur sind sehr viele Beispiele von $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schutzbeschichtungen bekannt, welche hauptsächlich für den klassischen Korrosionsschutz metallischer

Oberflächen (Stahlbleche etc.) gedacht sind [11, 12, 74, 77, 81, 95, 98, 143–145]. Die Anwendung dieser Schichten auf Leiterplatten stellt auf Grund des elektrischen Stromes eine zusätzliche Herausforderung für die Beschichtungen dar.

Schichtversagen

Defektstellen innerhalb einer pp-Schicht können die Korrosionsschutzwirkung lokal schwächen. Diese Schichtdefekte werden in der Fachliteratur z. T. auch als *voids* oder *pinholes* bezeichnet und beschreiben im Wesentlichen Schichtstrukturen mit schwacher Quervernetzung, hoher Porosität oder eben auch Substratareale, welche nicht ausreichend von einer Beschichtung abgedeckt werden. Es haben sich verschiedene Methoden zur Visualisierung dieser Defektstellen etabliert, welche zumeist in Kombination mit spezifischen Substraten anzuwenden sind. So wird z. B. in der Arbeit von BAHROUN eine Methode angewendet, mit der Defekte innerhalb einer SiO_x -ähnlichen Schicht auf PET-Substraten nachweisbar sind [43]. Dazu werden die beschichteten Substrate einem ätzenden O_2 -Plasma ausgesetzt, wodurch sich Unterwanderungen an den Defektstellen ausbilden [43]. Durch den Abtrag des PET-Substrates und die Vergrößerung der Porosität können die Schichtdefekte mikroskopisch visualisiert und ausgewertet werden [43]. Einen anderen Ansatz verfolgen REGULA *et al.*, die in ihren Veröffentlichungen einen nasschemischen Schnelltest mittels AgNO_3 -Lösung auf beschichteten Cu-Prüflingen verwenden [72, 73]. An den porösen Stellen der Beschichtungen können hierbei Redoxreaktionen ablaufen, wodurch sichtbare Silberkristalle entstehen [72, 73].

Um ein Schichtversagen zu vermeiden gibt es verschiedene Ansatzpunkte, wobei der Ausfall einer speziellen Schichtfunktion sehr unterschiedliche Ursachen haben kann. Die Schwächung einer $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Korrosionsschutzschicht kann z. B. durch unzureichende Anhaftung (Adhäsion) an das zugrundeliegende Metallsubstrat hervorgerufen werden [72, 73]. Dementsprechend sind substratspezifische Adhäsionsanalysen bekannt, mit denen die Schichthaftung quantitativ und qualitativ bestimmt werden kann (Kapitel 2.3.2) [62]. Darüber hinaus ist bekannt, dass insbesondere amorphe SiO_x -ähnliche pp-Schichten (geringer C_yH_z -Anteil) intrinsische Spannungen aufweisen können, sodass diese zur Rissbildung neigen [62, 64]. Diese Rissbildung kann zudem durch unterschiedliche Wärmeausdehnungen der Substrate und SiO_x -Beschichtungen sowie durch verschiedene Umwelteinflüsse (klimatisch, mechanisch etc.) verstärkt werden.

SiO_x -Schichten mit geringem C_yH_z -Anteil

Die Schutzwirkung der SiO_x -ähnlichen Barrierebeschichtungen (geringer C_yH_z -Anteil) vor korrosiv wirkenden Gasen (H_2S , SO_2 etc.) ist zwar aus einzelnen Veröffentlichungen [144, 145] bekannt, wurde aber bislang noch nicht vollständig untersucht (v. a. in Bezug auf die Leiterplattenbeschichtung). In vielen weiteren Anwendungsfällen zielen diese Schichten darauf ab, eine hohe Sperrwirkung gegenüber oxidierendem O_2 zu erzielen. So ist die Verwendung als Gasbarriere auf Kunststoffverpackungen für medizinische Verbrauchsgüter oder Lebensmittel bereits gängige Praxis [62, 64]. Die Schichten sollen hierbei die Haltbarkeit und Lagerstabilität über einen längeren Zeitraum gewährleisten, Verpackungsmaterial einsparen (Wettbewerbsvorteil durch Ressourceneffizienz) und das Recycling erleichtern [123]. Mittels einer stark reduzierten Sauerstofftransportrate (*oxygen transfer rate*, OTR) können mit einer SiO_x -Barrierschicht auf dünnwandigem und kostengünstigem Verpackungsmaterial (Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) etc.) verbesserte Gebrauchseigenschaften erzielt werden. Es ist bekannt, dass die Effizienz dieser Gasbarriere nur sehr begrenzt – durch eine Steigerung der Schichtdicke – erhöht werden kann. Wird die kritische Dicke einer reinen

SiO_x-Schicht (individuell abhängig von der strukturellen Beschaffenheit) überschritten, so neigen diese hochvernetzten Schichten zur – bereits thematisierten – Rissbildung [62, 64].

SiO_xC_yH_z-Einzelschichten und mehrlagige Schichtkonzepte

Daneben ist bekannt, dass siliziumbasierte pp-Beschichtungen mit einem erhöhten C_yH_z-Anteil zumeist schwächer vernetzt sind (verminderte Resistenz- und Barriereigenschaften), dadurch aber weniger zu inneren Spannungen neigen (höhere Elastizität) [62, 64]. Durch eine Erhöhung des C_yH_z-Anteils nehmen zudem die hydrophoben Eigenschaften dieser Beschichtungen zu [12, 44].

Die Eigenschaften dieser SiO_xC_yH_z-Schichten mit erhöhtem C_yH_z-Anteil werden z. T. in mehrlagigen Schichtverbunden genutzt. So wurde beispielsweise in der Arbeit von WALD untersucht, ob durch einen mehrlagigen/alternierenden Schichtaufbau (Schichten mit hohem C_yH_z-Anteil und Schichten mit geringem C_yH_z-Anteil im Wechsel auf Kunststofffolien abgeschieden) einem Schichtversagen (Risse, Defekte, Gasdurchlässigkeit etc.) entgegengewirkt werden kann [62]. Die Nutzung mehrlagiger SiO_xC_yH_z-Schichtkonzepte ist ein beliebter Ansatzpunkt, um unterschiedlichen Anforderungen mit nur einem Beschichtungsvorgang gerecht zu werden. Die sog. Gradientenschichten sind dabei eine spezielle Form der mehrlagigen Schichtkonzepte. Bei diesen wird die chemische Zusammensetzung eines Schichtverbundes schleichend in Wachstumsrichtung angepasst (mittels zeitlicher Änderung der Einstellparameter, wie z. B. Präkursor-/Prozessgasflussrate, eingekoppelte Leistung, Prozessdruck etc.). So sind einzelne Beispiele für Gradientenschichten aus der Literatur bekannt, in denen sich die Schichtzusammensetzung in Substratnähe gezielt von der oberflächennahen Zusammensetzung unterscheidet, um getrennte Funktionalitäten in diesen Schichtregionen zu erzeugen (z. B. optimierte Substratadhäsion und oberflächige SiO_x-Barriere) [146, 147].

3 Zielsetzung und Umfang der Arbeit

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsvorhabens zusammen mit dem ERNST-BERL-INSTITUT FÜR TECHNISCHE UND MAKROMOLEKULARE CHEMIE der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DARMSTADT sowie der zentralen Forschungs- und Entwicklungseinheit – CORPORATE TECHNOLOGY (CT) – der SIEMENS AG geleistet. Diese Forschungsarbeit wurde in den konzerneigenen Laboratorien der RESEARCH GROUP POLYMERS verrichtet, welche dem Technologiefeld MATERIAL DESIGN & MANUFACTURING TECHNOLOGIES zugeordnet ist. Neben der folgenden Ausformulierung zur Aufgabenstellung dieser Arbeit, wird noch ein Abriss des Gesamtprojektes gegeben.

Vorrangiges Forschungsziel war es, wissenschaftlich fundierte Grundlagen zur Validierung und Optimierung eines neuartigen plasmagestützten Beschichtungskonzeptes und der daraus resultierenden dünnen Schichten abzuleiten. Um das bislang ungenutzte Potential der Methodik anwenden zu können und eine Ergänzung bisheriger Schutzlackierungen für PCBAs in korrosiv wirkenden Umgebungen darzubieten, ist eine Schichtmaterial- und Prozessentwicklung auch von industriellem Interesse. Es wird ein Ansatz der ND-Plasmapolymerisation von HMDSO verfolgt, welche in einem Reaktor mit kapazitiv-gekoppelter RF-Elektrode (40 kHz-Anregungsfrequenz) stattfindet. Gegenüber bekannten Verfahren aus der Literatur besteht eine Besonderheit dieser Methodik darin, dass im betrachteten Volumenabschnitt des Plasmabereiches zur Schichtabscheidung weitestgehend auf eine GND-Elektrode verzichtet wird. Eine weitere, zuvor unerforschte, Eigenheit resultiert aus der bevorzugten geometrischen Lösung der rechtlich geschützten Vorrichtung und des Verfahrens zur Beschichtung [13]. Diese Geometrie sieht eine Aufteilung der Arbeitselektrode in mehrere Segmente vor, sodass die Leiterplatten dazwischen positioniert werden. Die Nutzung üblicher Elektronikfertigungs-Werkstückträger im Reaktor ermöglicht eine hochautomatisierbare und beidseitige Beschichtung mehrerer Substrate zur selben Zeit. Allerdings gehen damit auch unbekannte Prozess- und Schichteigenschaften (Abscheideraten, elektrische Eigenschaften, Hydrophobie, Homogenität, Medienbeständigkeit, Porosität/Vernetzung und Zusammensetzung der Schichten) einher. Diese gilt es durch ein empirisches Vorgehen zu untersuchen und ggf. zu optimieren. Dazu werden Methoden der Materialbelastungsprüfung und Umweltsimulation (feucht-warme Testbedingungen) mit elektrischen und chemischen Analysen sowie weiteren Untersuchungsmethoden (DSA, FTIR, LIM, REM und Profilometrie) verknüpft. Insbesondere die Schutzwirkung der pp-Schichten vor korrosiven Gasen (H_2S und SO_2) wurde in der Literatur noch nicht ausreichend beschrieben, weshalb die vorliegende Arbeit hierzu einen wesentlichen Beitrag leisten soll. Bei der Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften sollen die pp-Schichten mit konventionellen Lacken verglichen werden. Zudem sollen die Auswirkungen der Substratgeometrie und -position sowie der Elektrodenkonfiguration auf das Schichtwachstum erforscht werden. Mit der Zielsetzung, allgemeingültige Erkenntnisse zu gewinnen und ein Verständnis über die Prozesse im Fertigungsreaktor zu erlangen, werden hierzu grundlegende Untersuchungen an einem Modellreaktor durchgeführt. Zur experimentellen Untersuchung der Beschichtungen werden sowohl Modellsubstrate (Wafer) als auch Testleiterplatten genutzt. Weiterhin werden elektrostatische FEM-Simulationen zur Bewertung des Reaktor- und Beschichtungskonzeptes durchgeführt.

Parallel dazu wurde im Arbeitskreis Etzold der TU Darmstadt eine anforderungsspezifische Messzelle entwickelt und in Betrieb genommen. Hiermit sollen elektrochemische Anwendungstests (Impedanzspektroskopie) durchgeführt werden, um die Sperrwirkung der Schichten genauer zu analysieren. Die Messung von Korrosionsströmen, an beschichteten Testleiterplatten in einer Elektrolytlösung, soll Auskunft über die Effektivität des Korrosionsschutzes geben.

4 Experimentelles zur Abscheidung und Prüfung der Schichten

4.1 Niederdruck-Plasmaanlage und Prozesstechnik

Die verwendete Anlage stellt den Prototypen einer Vorrichtung in industriellem Maßstab dar, wie sie in späteren Elektronik-Serienfertigungsprozessen verwendet werden könnte. Mit dem zugrundeliegenden Patent wird sowohl die Vorrichtung als auch das Verfahren zur automatisierten Plasmapeschichtung von PCB(A)s prinzipiell beschrieben [13]. Der Aufbau selbst wurde von der Firma GS INDUSTRIE TECHNOLOGIE errichtet, wobei die spezifische Ausführung nachfolgend beschrieben wird. Dabei sollen die charakteristischen Merkmale der verwendeten Anlagen- und Prozesstechnik – wie z. B. die Erzeugung des kapazitiv gekoppelten Plasmas (CCP) – hervorgehoben werden.

4.1.1 Fließschema und Konzept zur Integration in die Elektronikfertigung

Im Rohrleitungs- & Instrumentenfließschema (R & I) der Abbildung 9 wird der Aufbau und die Funktionsweise der ND-Plasmaanlage dargestellt.

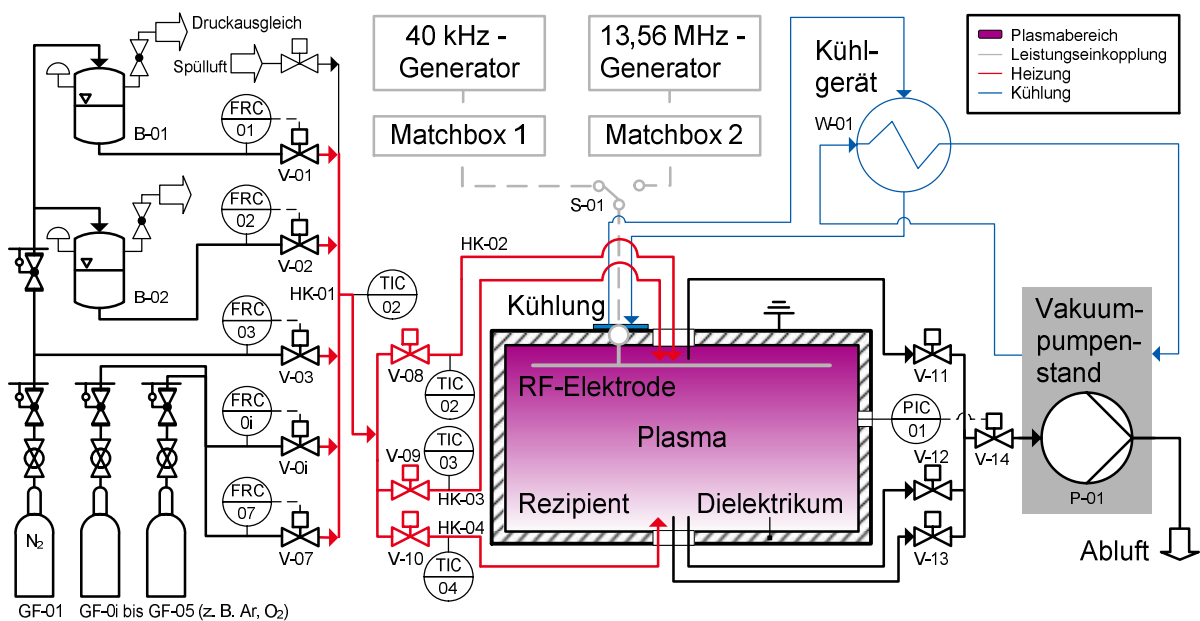


Abbildung 9: R&I-Fließschema der verwendeten ND-Plasmaanlage.

Für dieses sowie nachfolgende R&I-Schemata wurden die üblichen Zeichen für Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik in Anlehnung an DIN EN 62424 sowie die Kennbuchstaben für Bauteile nach DIN EN ISO 10628 verwendet [148]. Alle Bauteile, welche zur Beschreibung der Prozesse benötigt werden, sind in Abbildung 9 gekennzeichnet und beschriftet. Als ergänzende Information zur Legende ist zu beachten, dass die Linienstärke zur Kennzeichnung von Systemgrenzen, Haupt- und Nebenleitungen in eben dieser Reihenfolge abnimmt.

Die dargestellte Anlage ist in erster Linie zur ND-Plasmapolymerisation konzipiert, kann aber auch zur Plasmaaktivierung und -reinigung genutzt werden. Eine kurze Beschreibung der zentralen Anlagenkomponenten soll zum Verständnis des abgebildeten R&I-Fließbildes und des Beschichtungsverfahrens beitragen. Die Herstellernamen und Modellbezeichnungen aller wesentlichen Komponenten können der Tabelle 6 (Seite 133) entnommen werden.

Alle Einstellparameter werden am Bedienpanel der Anlage bzw. an der Benutzerschnittstelle (*human machine interface*, HMI) entweder manuell festgelegt oder in Rezepturen definiert, gespeichert und abgerufen. Die Größenbereiche der einstellbaren Parameter sind als Übersicht in Tabelle 7 (Seite 135) gelistet.

Die Komponenten der Anlage sind entsprechend ihrer Lokalisierung und Funktion einem der folgenden drei Bereiche zugeordnet:

Die Reaktorperipherie und ihre Komponenten zum Fördern & Dosieren der Fluide

Die Edelstahl-Plasmakammer ist im Wesentlichen ein Niederdruckreaktor, welcher durch Einspeisung und Ausleitung von gasförmigen Präkursormolekülen, Prozessgasen sowie den daraus resultierenden Reaktionsprodukten kontinuierlich durchströmt wird. Auf der Zuleitungsseite des Reaktors müssen die chemischen Edukte in gasförmigem Zustand eingeleitet werden. Am austrittsseitigen Rohrleitungsanschluss befindet sich ein zweistufiger Pumpenstand (P-01), welcher das Vakuum erzeugt und somit die Durchströmung im Betrieb ermöglicht.

Der siliziumbasierte Präkursor (HMDSO) liegt bei Raumtemperatur (RT) in flüssigem Aggregatzustand vor und wird in den beiden gläsernen Druckbehältern (B-01 und B-02) bevorratet. Diese sind mit 0,5 bar Überdruck beaufschlagt, um innerhalb der angeschlossenen Rohrleitungen eine Triebkraft in Richtung der Dosiersysteme (FRC-01 und FRC-02) zu erzwingen. Auf Grund der inerten Eigenschaften wird zur Druckbeaufschlagung gasförmiger Stickstoff verwendet. Zum Füllen der Behälter über Verschlusskappen ist ein Druckausgleich mittels entsprechenden Ventileinstellungen notwendig. Die Dosiersysteme bestehen jeweils aus zwei Komponenten. Die erste Komponente, nach den Vorratsbehältern (in Flussrichtung), ist der Coriolis-Massendurchflussmesser, welcher die Durchflussmenge in einem Bereich bis 25 g h^{-1} erfasst und sowohl für Flüssigkeiten als auch für Gase geeignet ist. Zur Einstellung einer gewünschten Durchflussmenge ist in FRC-01 und in FRC-02 jeweils ein zusätzliches Regelventil, als zweite Komponente, integriert.

Parallel zu diesen beiden Dosiersystemen können bis zu fünf weitere gasförmige Ausgangsstoffe mittels kalorimetrischer Massendurchflussmesser mit integriertem Regelventil (FRC-03 bis FRC-07) in die beheizten Zuleitungen (rot gekennzeichnet; Gastemperatur $T_g = 60^\circ\text{C}$) der Plasmakammer dosiert werden. Drei dieser fünf Anschlussmöglichkeiten sind mit dem hauseigenen Versorgungsnetz verbunden und somit an zentral gelagerten Gastanks (Ar, N₂ und O₂) angeschlossen. Durch die verbleibenden zwei Zuleitungen wird die Möglichkeit zum Anschluss weiterer Prozess- und Präkursorgase (Wasserstoff, Ethen oder Ethin etc.) gegeben, welche für zukünftige Untersuchungen oder für konzeptionelle Beschichtungsversuche verwendet werden können.

Im Anschluss an alle Flüssigkeits- und Gas-Dosiersysteme der Anlage ist jeweils ein 2/2-Wege-Magnetventil (V-01 bis V-07) montiert und über die zentrale Anlagensteuerung mit der entsprechenden Dosiervorrichtung verknüpft. Hierdurch sollen Leckageströmungen verhindert und eine einwandfreie Regelung der Durchflussmengen gewährleistet werden. Der Phasenübergang des flüssigen Präkursors findet dabei, auf Grund der vorherrschenden Druck- und Temperaturverhältnisse, im beheizten Niederdruck-Rohrleitungssystem zwischen den Magnetventilen und dem Reaktor statt. Darüber hinaus dient diese Zuleitung auch als Mischstrecke für Präkursor- und Prozessgase. Nach Zusammenführung aller Gase in den ersten Abschnitt der Mischstrecke, welcher einen separaten Heizkreis (HK-01) und eine eigene Temperaturerfassung und -regelung (TIC-01) besitzt, kann die Gasströmung durch drei separate Zuleitungssysteme in die

Beschichtungskammer eingespeist werden. Die entsprechenden Rohrleitungsabschnitte können über pneumatische Faltenbalgventile (V-08 bis V-10) geöffnet oder verschlossen werden und besitzen ebenfalls eigene Heizkreise (HK-02 bis HK-04) mit entsprechender Temperaturerfassung und -regelung (TIC-02 bis TIC-04).

Zum Austritt der gasförmigen Reaktionsprodukte, Präkursor- und Prozessgase aus dem Reaktor existieren ebenfalls drei separate Gasauslässe. Die drei korrespondierenden Rohrleitungsabschnitte können jeweils über pneumatisch betriebene und bis in den Hochvakuumbereich einsetzbare Eckventile (V-11 bis V-13) geöffnet oder verschlossen werden. Zwischen diesen Ventilen und dem Pumpenstand befindet sich zudem eine schrittmotorbetriebene Absperrklappe (V-14), zu der diese drei Rohrleitungsabschnitte zusammengeführt werden. V-14 ergibt in Kombination mit einem Pirani-Vakuum-Transmitter (PIC-01), welcher am Reaktor montiert ist, ein Butterfly-Regelsystem. Hierdurch wird der gewünschte Druck im Reaktor eingestellt. Der Drucksensor eignet sich besonders für Messungen im Feinvakuumbereich (0,1 -100 Pa). Weiterhin ist eine Kühlung von P-01 durch einen Wärmeübertrager (W-01) mit entsprechendem Kühlwasserkreislauf erforderlich. Dieser kann ebenfalls dazu verwendet werden, die angeschlossene RF-Elektrode an ihrem außenliegenden Anschlussstück zu kühlen.

Der Reaktor, seine Komponenten und die Integration in die Elektronikfertigung

Die Beschichtungskammer ist im Inneren mit 5 mm starken PTFE-Platten verkleidet, sodass die Wandungen nicht als elektrisches Massebezugspotential fungieren. Zudem wurde die Kammer so ausgelegt, dass ein Leiterplattenträgermagazin vom Typ 090 der Firma MIKI-PLASTIK GMBH passend darin eingebracht werden kann. Die Magazine besitzen zwei Polycarbonat-Platten mit 6 mm breiten Einschubrillen, welche als Halterungen für die PCB(A)s dienen. Im Fall von 270 mm · 120 mm großen Platinen (vorgegebener Orientierungswert innerhalb dieser Arbeit) wird eine solche Transportkassette üblicherweise mit acht PCB(A)s in gleichmäßigem Abstand zueinander bestückt. Im industriellen und voll automatisierten Fertigungsbetrieb könnten zum Be- und Entladen der Vakuumkammer bzw. zum Verladen der Werkstückträger einfache Roboter mit Push- und Greiffunktionen sowie Förderbänder verwendet werden. Im Rahmen der Vorfeldentwicklung wird dieser Prozess jedoch händisch durchgeführt. Ein bestücktes Leiterplattenmagazin im Reaktor der Fertigungsanlage ist in Abbildung 10 exemplarisch dargestellt. Für die durchgeführten Beschichtungsversuche wurden die metallischen Transportsicherungen an der Oberseite des Leiterplattenmagazins demontiert.

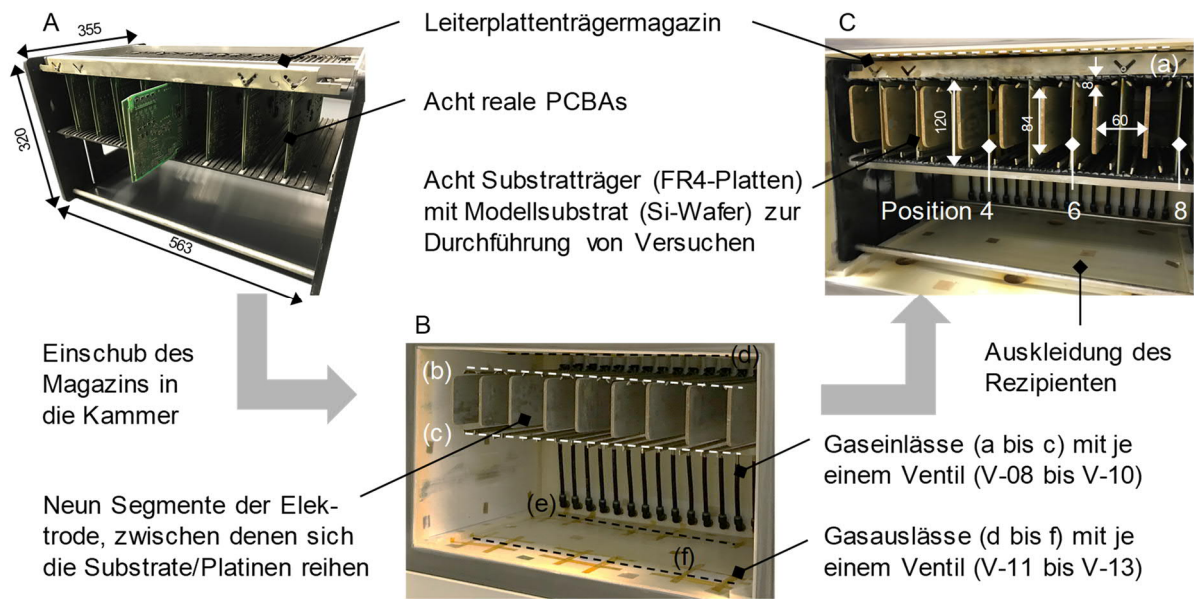


Abbildung 10: Standard-Leiterplattenmagazin, bestückt mit acht doppelten Fertigungsnutzen (Verbund von Leiterplatten) der SIMATIC ET 200 Steuerungsmodulen (A), zum Einschub zwischen Elektrodensegmenten und Gaslanzen der Plasmakammer (B) zur dortigen Beschichtung; für die experimentelle Schicht- und Prozessentwicklung werden FR4-Platten als Substraträger verwendet (C) [13, 149].

Durch den Einschub des Trägermagazins in die Beschichtungskammer soll die nahtlose Integration der Anlage in bestehende Fertigungslinien/Prozessketten der Elektronikproduktion gewährleistet werden. Jedoch resultieren hieraus auch ungewöhnliche Konstruktionen/Geometrien im Reaktor, die stark von bisher bekannten Reaktorkonzepten – wie z. B. der häufig verwendeten Parallelplattenreaktoren zur Beschichtung von Einzelsubstraten – abweichen. Als logische Konsequenz hieraus ist zunächst eine grundlegende Charakterisierung der Schichtabscheidung notwendig, um eventuelle Schwachstellen des Systems zu erkennen.

Wie aus Abbildung 10 B und C hervorgeht, reihen sich sowohl die segmentförmige Elektrode als auch die Lanzen zur Gaseinspeisung zwischen die Substrate. Dabei existieren zwei Gaslanzenreihen, welche als Gaseinlässe (b) und (c) in Abbildung 10 B gekennzeichnet sind. An der Außenseite des Reaktors werden diese Gaslanzenanschlüsse jeweils über eine zweistufige Gabelung zu je einer Rohrleitung zusammengeführt, welche über die Ventile V-08 oder V-10 geöffnet und geschlossen werden können. Nach gleichem Prinzip ist noch eine weitere, ungenutzte Anschlussreihe (a) vorhanden, welche in Abbildung 10 C markiert ist. Diese ist im Versuchsbetrieb durch Blindstopfen verschlossen und ebenso, wie alle anderen Verschraubungen im Reaktor, durch PTFE-Glasgewebeklebeband der Firma HIGH-TECH-FLON THOMAS FAHRNER & GORAN VLAJIC GBR maskiert. Durch die drei Gaseinlassreihen sowie die drei Gasauslassreihen (d bis f) soll eine Durchströmung des Reaktors in zwei entgegengesetzte vertikale Richtungen prinzipiell ermöglicht werden. In den hier gezeigten Versuchen erfolgte die Strömungsführung immer vom Einlass (b) zu den Auslässen (e) und (f). Nach Durchführung eines ND-Plasmaprozesses kann der Reaktor über ein separates Zuleitungsventil mit Frischluft durchspült und belüftet werden, sodass die Kammertür danach wieder geöffnet werden kann.

Die im Reaktor montierten Gaslanzen (Abbildung 56 auf Seite 134) sollen eine ortsgenaue Präkursor- und Prozessgas-Einspeisung direkt an den zu beschichtenden Substraten gewährleisten. Zur Vermeidung von Teilentladungen an den Lanzen sind diese durch isolierende Anschlussstücke vom Reaktorgehäuse elektrisch entkoppelt.

Im Versuchsbetrieb und auch im späteren Einsatz innerhalb einer Elektronik-Fertigungslinie ist die Anlage in einem drei- oder vierstufigen Prozess (Abbildung 11) zu betreiben. Dabei wird die Plasma-Vorbehandlung zur Oberflächenreinigung und/oder -aktivierung als fakultativer Prozessschritt gesehen. Die Abfolge der Vorbehandlungs- und Beschichtungsschritte kann sich dabei auch wiederholen. So kann beispielsweise eine definierte Anzahl an Beschichtungsrezepturen hintereinander abgerufen werden. Beim sog. Homogenisieren wird der Reaktor mit Präkursor- und/oder Prozessgasmolekülen durchströmt, bevor das Plasma durch Energieeinkopplung erzeugt wird. Dieser Vorgang kann Bestandteil einer Rezeptur zur Plasmabeschichtung oder -vorbehandlung sein, wobei sich die Zeitdauer der Homogenisierung einstellen lässt.

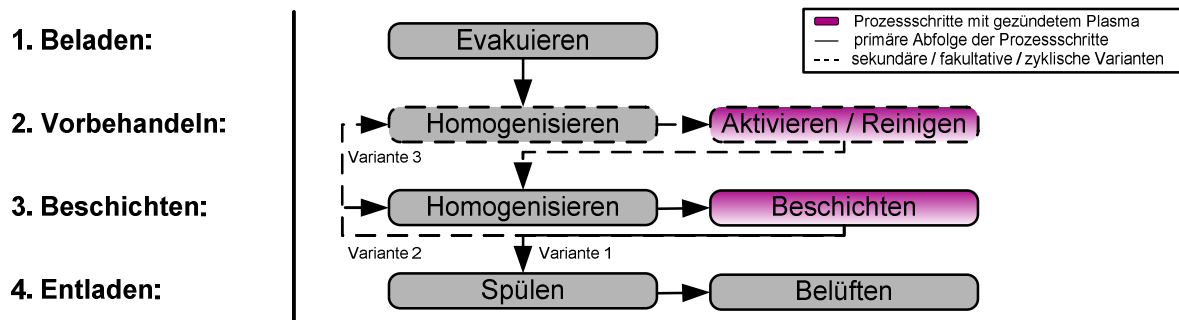


Abbildung 11: Vierstufiges Prozessschaubild zur Abscheidung von Beschichtungen durch Niederdruck-Plasmapolymerisation mit fakultativen Prozessschritten und zyklischen Varianten der Prozessfahrweise [149].

Bei Verwendung der Rezeptursteuerung kann eine Rezeptur mit einer Nachfolgenden verknüpft werden, sodass ein vollständig automatisierter Ablauf gewährleistet wird.

Die Energieeinkopplung und ihre Komponenten zur Plasmaerzeugung

Zur Energieeinkopplung bzw. zur Erzeugung eines kapazitiv gekoppelten Plasmas (CCP) ist die segmentförmige Elektrode im Inneren der Kammer montiert und über einen flächigen Anschluss (497 mm · 40 mm) mit zwei RF-Generatoren verbunden. Diese besitzen jeweils ein eigenes Netzwerk zur Impedanzanpassung und sind über den Wechselschalter S-01 (*single pole double throw*, SPDT) mit der Elektrode verbunden, sodass entweder eine Anregungsfrequenz von 13,56 MHz oder eine Frequenz von 40 kHz für die Erzeugung des CCP-Plasmas verwendet werden kann. Innerhalb dieser Arbeit wurde ausschließlich der 40kHz-Generator und die Elektrode aus Abbildung 10 B für die Beschichtungsversuche verwendet. Die neuen Segmente dieser Elektrode bestehen aus flächig geschlossenen Aluminiumplatten (360 mm lang und 5 mm stark). Zusätzlich wurde eine weitere Elektrode konzipiert, die in Abbildung 57 (Seite 134) gezeigt wird. Bei dieser wurden die Platten durch 6 mm Edelstahlrohre der Firma SWAGE-LOK COMPANY, mit gleicher Länge und Höhe, ersetzt. Diese Konstruktion ermöglicht theoretisch eine aktive Kühlung der Elektrode, da diese von Kühlflüssigkeit durchströmt und mit einem Kühlaggregat verbunden werden könnte.

4.1.2 Konzept des kapazitiv-gekoppelten RF-Plasmas

Zusammenfassend wird das CCP-Plasma im elektrisch isolierten Innenraum der Beschichtungskammer (Abbildung 10 B auf Seite 36) durch einen 40 kHz-Generatoren und eine segmentförmige Elektrode erzeugt. Durch den Einschub eines bestückten Werkstückträgers stehen die Substrate während ihrer Beschichtung senkrecht zwischen den einzelnen Segmenten der Elektrode. Im Raum zwischen den beiden Rillenplatten des Standard-Werkstückträgers ist kein direktes

Masse-Bezugspotential vorgesehen. Außerhalb dieses Bereiches liegen die Gasauslässe (Abbildung 10 B und C) der Plasmakammer. Die obenliegenden Auslässe (d) befinden sich in direkter Nähe zur oberen Rillenplatte des Werkstückträgers und sind mit engmaschigem Drahtgeflecht verkleidet, um starke Gasentladungen an dieser Stelle zu vermeiden. Die beiden unteren Reihen (e und f) waren im Versuchsbetrieb freiliegend. Infolge des fehlenden Drahtgeflechts können sich unter bestimmten Bedingungen (hoher Prozessdruck, hohe Plasmaleistung etc.) hierin Hohlkathodenentladungen ausbilden. Eine vollständige Drahtgeflecht-Verkleidung aller Auslässe würde im gezeigten Anlagenzustand zu blitzartigen Teilentladungen sowie zur Beschädigung der PTFE-Verkleidung führen.

Eine Besonderheit des Reaktorkonzeptes für die industrielle Fertigung besteht also darin, dass beide Seiten der Substrate/Platinen je einem Segment der Arbeits-/RF-Elektrode zugewendet sind. Der beidseitige Abstand zwischen Elektrodensegment und flacher Platine beträgt rund 30 mm. Wären dreidimensionale elektrische Bauelemente (Widerstände, Kondensatoren etc.) auf der Platine montiert, so würde sich dieser Abstand entsprechend verringern. Ungleich zu konventionellen Parallelplattenreaktoren befindet sich gegenüberliegend zur Arbeitselektrode keine GND-Elektrode. Zudem sind für eine beidseitige und möglichst vollständige Substratbeschichtung im Fertigungsreaktor keine Kontakt-/Auflageflächen der Substrate auf einer Elektrode vorgesehen.

4.2 Referenz-Modellreaktor zur Bewertung des realen Reaktorkonzeptes

Ein Referenz-Modellreaktor (Abbildung 12), welcher sich als Einsatz/Modul in die Kammer der realen Fertigungsanlage integrieren lässt, wurde dazu verwendet, die Auswirkungen der Substratgeometrie und Position sowie der Elektrodenkonfiguration zu untersuchen und somit das Konzept des Fertigungsreaktors zu bewerten. Durch den Modellaufbau werden Versuche ermöglicht, die im Fertigungsreaktor nicht ohne Weiteres durchführbar sind. Der Modellreaktor bietet in einem abgeschlossenen Raum die Möglichkeit, zwei individuelle Elektroden – entweder beide aktiv oder eine davon als Masse – zu betreiben. Der resultierende Einfluss auf die Schichtabscheidung soll somit grundlegend charakterisiert werden. Der Substratabstand zur Elektrode kann sowohl im realen Reaktorkonzept als auch im Modell eingestellt werden. Die Dimension des Modells orientiert sich an einer Einheit der Fertigungsanlage (zwei Elektroden-segmente mit 60 mm Abstand und dazwischenliegendem maximal 120 mm hohem und 270 mm breitem Substrat). Für die experimentelle Bestimmung des Schichtwachstums im Modellreaktor wurde, falls nichts anderes vermerkt ist, ein 20 mm breiter FR4-Stegträger (2 mm Stärke) verwendet, um darauf 20 mm · 20 mm Si-Wafer-Substrate mittig zu befestigen.

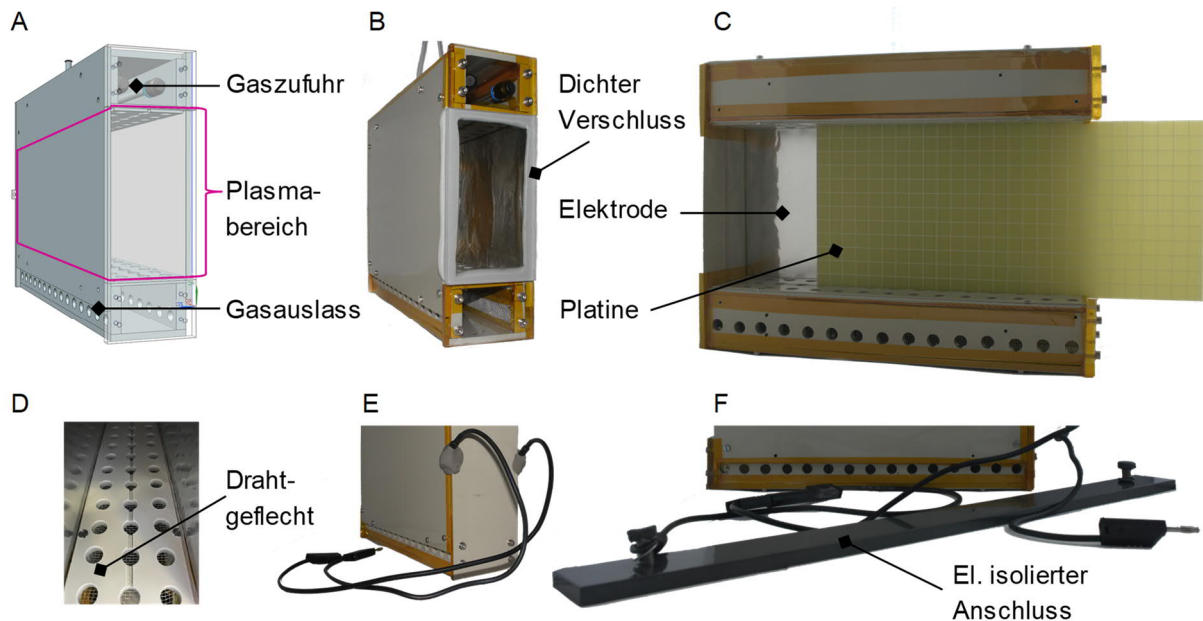


Abbildung 12: CAD-Modell (A) und bildliche Darstellungen (B und C) des Referenz-Modellreaktors mit Eingrenzung des Plasmabereiches durch Drahtgeflecht (D) und mit Elektroden-Anschluss (E und F).

Auf Grund der reduzierten Elektrodenoberfläche sowie des kleineren Reaktionsraumes im Modell, sind die Rezepturen des realen Anlagenkonzepts nicht übertragbar. Die verwendeten Rezepturen des Modellreaktors sind in Tabelle 8 (Seite 136) gelistet.

4.3 Oberflächenfunktionalisierung und -beschichtung im Niederdruckplasma

Zur reproduzierbaren Durchführung der Plasmabeschichtungen/-behandlungen wurden die Einstellparameter immer in Rezepturen abgespeichert und abgerufen, sodass automatisierte Beschichtungsabläufe – ohne manuelle Steuerung an der Benutzerschnittstelle (HMI) – realisiert wurden. Die Beschichtungsorte der untersuchten Substrate werden in den Kapiteln 5 und 6 individuell zu jedem Versuchsergebnis mit angegeben. Die Abbildung 59 (Seite 137) gibt dazu eine Orientierungshilfe und zeigt, wie die Substrate (Wafer oder Testboards) auf einem Substraträger platziert und ausgerichtet werden können. Alle Einschub- und Einbauteile des Reaktors wurden vor jedem Versuch mechanisch mittels Zellstoffvlies gereinigt und abgesaugt. Zudem wurde die segmentförmige Elektrode des Fertigungsreaktors in regelmäßigen Abständen vollständig demontiert und ihre einzelnen Platten abgeschliffen, sandgestrahlt und anhaftende Rückstände bzw. Partikel abgewaschen. Verschlissene Leiterplattenmagazine wurden erneuert. Die Elektroden im Modellreaktor wurden nach bestimmten Intervallen (100 min Beschichtungsdauer) erneuert und nach dem Einbau zunächst mit einer zehnminütigen Beschichtung konditioniert, bevor eine Versuchsreihe gestartet wurde. Es ist bekannt, dass im zeitlichen Verlauf eines Beschichtungsprozesses die Temperaturen in der Beschichtungskammer ansteigen. Zur Messung der Substrattemperatur, nach einem Plasmaprozess (2,5 min Spül- und Belüftungszeit), wurde ein NiCr-Ni-Fühler (Almemo-Datenlogger) verwendet. Nachfolgende Versuche wurden erst nach der Abkühlung auf Raumtemperatur gestartet.

4.3.1 Untersuchte Einflussgrößen

Zur Untersuchung der Einflussgrößen wurde immer nur ein Parameter schrittweise geändert, während alle weiteren Anlagen-, Verfahrens-, und Prozessparameter konstant gehalten wurden. In Abbildung 60 (Seite 138) wird hierzu der komplexe Zusammenhang der Einflussgrößen für die Schichtabscheidung dargestellt.

Variation der Einstellparameter am Modellreaktor

Die Variation ausgewählter Einstellparameter, von denen eine Auswirkung auf das Schichtwachstum und die Zusammensetzung anzunehmen ist, fokussiert sich auf folgende Größen:

- Beschichtungs- bzw. Plasmadauer t_{plasma} (1 min; 3 min; 5 min; 7,5 min und 10 min)
- eingekoppelte elektrische Leistung P (75 W und 125 W)
- ohne und mit Sauerstoffzugabe (60 sccm O_2 zu 3 g h^{-1} HMDSO)

Die Auflistung aller vollständigen Rezepturen ist dem Anhang (Seite 136) zu entnehmen.

Variation der Einstellparameter am Fertigungsreaktor

Durch das größere Kammervolumen, die Form und Fläche der Elektroden sowie das Leiterplatenträgermagazin in der Beschichtungskammer des Fertigungsreaktors, sind die Schichtrezepturen des Modellreaktors nicht übertragbar. Die Einstellparameter am Fertigungsreaktor wurden wie folgt festgelegt:

- Beschichtungs- bzw. Plasmadauer t_{plasma} (3 min; 5 min; 7,5 min und 10 min)
- eingekoppelte elektrische Leistung P (200 W; 450 W & 800 W)
- ohne und mit Sauerstoffzugabe (10 sccm; 100 sccm und 250 sccm O_2 zu 25 g h^{-1} HMDSO)

Weitere relevante Prozessparameter, wie etwa die Substratgeometrie und -position im Fertigungs- oder Modellreaktor, werden bei den entsprechenden Versuchsergebnissen genannt.

4.3.2 Verwendeter Präkursor und Substrat-Vorbereitung

Die Bezugsquelle und Reinheit des verwendeten Präkursors, der Prozessgase und aller weiteren genutzten Chemikalien werden in Tabelle 12 (Seite 138) zusammengefasst.

Präkursor

Der verwendete Präkursor wurde anhand der beschriebenen Kriterien aus Kapitel 2.4.2 (Seite 25) ausgewählt. Mit Zielrichtung einer geplanten Anwendung der Plasmabeschichtung innerhalb der Elektronikproduktion stand ausschließlich Hexamethyldisiloxan (Abbildung 13) im Fokus der Untersuchungen.

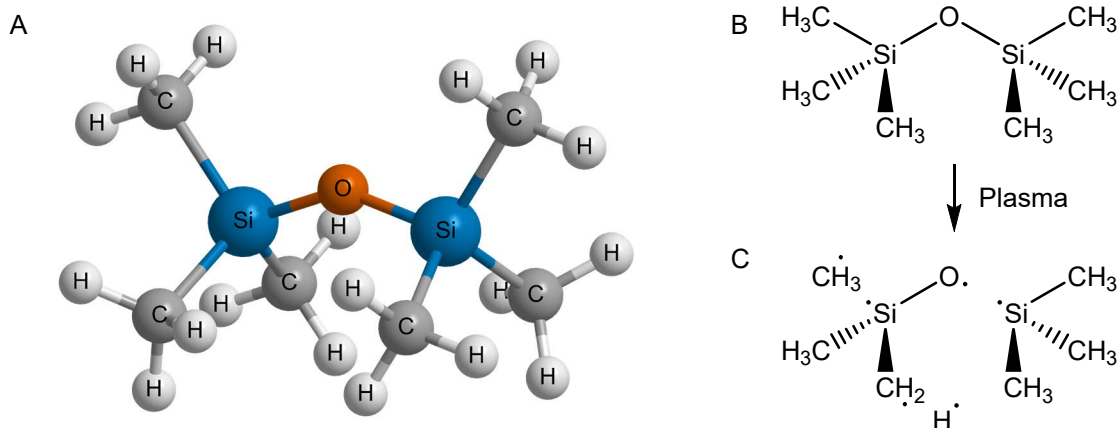


Abbildung 13: 3D-Strukturansicht (A) und vereinfachte Darstellung einiger Molekülfragmente (C) von HMDSO (B) im Plasma [64, 134].

HMDSO zeichnet sich durch eine leichte Handhabung aus und ist auch in größerem Umfang leicht zugänglich. Zudem ist für die resultierenden Schichtensysteme von Vorteil, dass durch Anpassung der eingekoppelten Leistung und des Mischungsverhältnisses von HMDSO zu Sauerstoff der Schichtcharakter von polymerartig (C_7H_x -reich) bis hin zu quarzähnlich (SiO_x) eingestellt werden kann. Als weitere Prozessgase wurden noch Sauerstoff (chemisch reaktiv) und Stickstoff (Beeinflussung der freien Weglänge zwischen schichtbildenden Teilchen) verwendet.

Substratmaterialien und ihre Präparation

Zur grundlegenden Schichtanalytik wurden Modellsubstrate in Form von reinen und metallisierten Silizium-Wafern verwendet, um die gesuchten Zielgrößen (Schichtdicken, Oberflächen- und Volumeneigenschaften) messtechnisch zugänglich zu machen. Die Wafer wurden vor der Plasmapolymersation mit einem Diamantritzel auf die gewünschten Größen gebrochen und mit gefiltertem Stickstoff von Partikeln befreit. Zur Durchführung von Anwendungs-/Klimatests eigneten sich IPC-B-25A Testboards mit kammförmigen Leiterbahnen (D-Kamm) sowie Schadgas-Testboards mit mäanderförmigen Leiterbahnen (Abbildung 5, Seite 12). Die Testboards besitzen alle ein FR4-Basismaterial. Ausführliche Details zu den Testboards und Wafern werden in Tabelle 10 und in Tabelle 11 (Seite 137) gelistet.

Vor der Plasmabehandlung/-beschichtung wurden alle Testleiterplatten gereinigt. Dies war zur Gewährleistung von reproduzierbaren Versuchsbedingungen und -ergebnissen notwendig. Undefinierte Oberflächenverunreinigungen der Proben können durch deren Herstellungsprozess und Lagerung sowie der damit verbundenen Alterung (Bildung einer dünnen Oxidschicht) hervorgerufen werden. Zur Probenpräparation hat sich ein vierstufiges, beizähnliches Verfahren als tauglich erwiesen. Dazu wurden die Testboards mit unverzinnnten Cu-Leiterbahnen zunächst für 1 min in 1 M Schwefelsäure getaucht, wodurch sich gut wasserlösliches Kupfersulfat bilden konnte. Dieses wurde anschließend durch Spülen mit VE- H_2O und einem Zellstoffvlies abgetragen. Im dritten Schritt wurden verbleibende organische Verunreinigungen mit Aceton abgewischt. Zeitnah nach der Reinigung und unmittelbar vor der Plasmabehandlung/-beschichtung wurden anhaftende Fasern oder Partikel mit gefiltertem Stickstoff fortgeblasen.

Zur Einbringung in die Plasmakammer wurden die Substrate mittels hitzebeständigem Polyimid- bzw. Kapton-Klebeband der Firma 3M COMPANY auf 2 mm starken FR4-Platten, als Substratträger, befestigt (Abbildung 12 C auf Seite 39).

4.4 Methoden zur Schichtmaterialcharakterisierung

4.4.1 Mikroskopie und Benetzungsanalyse

In Kombination mit tiefergehenden Untersuchungen, wie z. B. der Charakterisierungsmethode zur Schadgasbeständigkeit, wurde sowohl die Lichtmikroskopie (LIM) als auch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) begleitend genutzt. Neben einer optischen Begutachtung der Oberflächenbeschaffenheiten und der Korrosionsbeanspruchung der verwendeten Substrate, standen insbesondere die Beständigkeit der pp-Schichten im Fokus der mikroskopischen Betrachtungen.

Lichtmikroskopie

Zur Oberflächencharakterisierung mittels hochauflösender, digitaler Aufrichtmikroskopie wurde zunächst ein Gerät vom Typ VHX-1000 mit integrierter VHX-Software der Firma KEYENCE CORP. verwendet, welches im Laufe dieser Arbeit durch das neuere Modell VHX-6000 ersetzt wurde. Neben einer geänderten Bedienoberfläche zeichnet sich Letzteres durch einen motorisierten x-y-Probenstisch zur Bildaufnahme größerer Flächen sowie durch eine erweiterte Softwarefunktionalität aus. In beiden Fällen wurden dieselben zwei Objektive (VH-Z20R mit 20- bis 200-facher optischer Vergrößerung und VH-Z250R mit 250- bis 2500-facher Vergrößerung) genutzt. Zudem wurden verschiedene Standard-Bilderfassungsbedingungen (wie z. B. Beleuchtungs- und Kameraeinstellungen) gespeichert und angewendet, um individuelle Oberflächenstrukturen und Charakteristika reproduzierbar zu visualisieren. Ein automatisierter Weißabgleich vor jedem Gebrauch diente zur Anpassung der Farbtemperatur an die Lichtverhältnisse der Umgebung. Neben den Objektivlinsen zur optischen Vergrößerung ist das wesentliche Bauteil des Digitalmikroskops ein sog. *charge-coupled device*/CCD-Sensor (Anordnung lichtempfindlicher Fotodioden), wodurch einfallende bzw. von einer Oberfläche reflektierte sichtbare Lichtstrahlung durch den inneren photoelektrischen Effekt in ein digitales Sensorausgangssignal und somit in eine Mikroskopaufnahme umgewandelt wird [150].

Rasterelektronenmikroskopie

Anwendungsziel der REM-Methode war es, sowohl die Oberflächenbeschaffenheit als auch die Volumeneigenschaften der Beschichtungen, unter stärkerer Vergrößerung als es die Lichtmikroskopie erlaubt, zu untersuchen. Es wurde ein Gerät vom Typ S-4800 der Firma HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORP. verwendet. Im Vakuumbereich des Rasterelektronenmikroskops kam hierzu die Technik der kalten Feldemission zum Einsatz. Durch starke elektrische Feldspannungen entstanden freie Primärelektronen aus einer Wolframkathode (Einkristallspitze), die durch gerichtete Beschleunigungsspannungen auf die Probenoberflächen fokussiert wurden und hieraus Sekundärelektronen freisetzen. Durch eine definierte Oberflächenabtastung mittels gebündelter Primärelektronenstrahlung sowie durch Detektion und Analyse der Sekundärelektronen konnten hierdurch sowohl Rückschlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit als auch stark vergrößerte Abbilder (bis zu 800.000-fach) der Proben gewonnen werden [44]. Als beschichtete Prüflinge dienten idealisierte Modellsubstrate (Wafer) und Leiterbahnen der Testboards, um Nanostrukturen und Defektstellen, welche z. B. durch Partikel-Einlagerungen entstehen [151], zu untersuchen (Draufsichtaufnahmen). Zur Visualisierung der Schichtvolumina (Querschnittaufnahmen) wurden hauptsächlich gebrochene Wafer (Kryobrush) verwendet. Die REM-Analyse unterschiedlicher Substrate (Wafer und Testboards), nach Plasmabeschichtung mit gleicher Rezeptur, diente zum Vergleich und zur Aufklärung potenziell resultierender Änderungen der Schichteigenschaften.

Benetzungs-/Tropfenkonturanalyse

Zur Bestimmung der H₂O-Benetzungseigenschaften (Oberflächenpolarität) beschichteter Prüflinge (Lagerung über Nacht) wurde die Tropfenkonturanalyse (*drop shape analysis*, DSA) angewendet. Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten mit dem Gerätetyp DSA 100 der Firma KRÜSS GMBH sowie der dazugehörigen Software durch Schattenbildaufnahmen (integrierte Beleuchtungseinheit und Kamera) und einer automatischen Konturerfassung am Dreiphasenpunkt (Kegelschnittmethode) [44]. Zur statischen Kontaktwinkelmessung (Tropfen absetzen und sofortige Winkelerfassung) wurde VE-H₂O als polare Prüfflüssigkeit, mit definiertem Tropfenvolumen (2 μ L), auf die Feststoffoberflächen dosiert (20 μ L min⁻¹). Während der Messungen (jeweils dreimalig) waren die Prüflinge horizontal auf dem Probentisch gelagert [152]. Um die Oberflächenbeschaffenheit der Schichten in den Fokus zu stellen, wurden hauptsächlich sehr glatte Modellsubstrate (Wafer) verwendet. Die dabei erzielten Messergebnisse wurden stichpunktartig mit der Tropfenkonturanalyse an beschichteten Testleiterplatten verglichen. Zur Minimierung der Unsicherheit dieser DSA-Methode wurden nur Beschichtungen mit ausreichend hoher Homogenität der Eigenschaften betrachtet. Hierzu war die Substratfläche auf ein Minimum reduziert (20 mm · 20 mm) und die Abscheidung erfolgte immer am selben Ort (geringe Abscheideinhomogenität) in der Plasmakammer.

Bei mehrlagigen Schichtsystemen war besonders die oberste Lage, also die Grenzfläche zwischen Schicht und Atmosphäre, von Interesse. Hydrophobe Schichtoberflächen können der Tropfenkondensation in Klimatests und im Feld durch ein optimales Abtropfverhalten entgegenwirken.

4.4.2 Taktile Profilometrie

Zur Gewährleistung geringer Fertigungstaktzeiten waren die Schichtbildungsraten durch Bestimmung von Schichtdicken(-verteilungen) zu untersuchen. Unter Anwendung der Stylus-Methode bzw. dem Tastschnittverfahren wurde zur direkten Bestimmung von Schichtdicken ein taktils Profilometer vom Typ Alpha Step 200 der Firma KLA-TENCOR CORP. verwendet. Der sog. Stylus (Nadel mit Diamantspitze) wurde über die Oberflächen der horizontal gelagerten Proben geführt (400 μ m Messstrecke) und erfasste dabei (5 Schritte pro 1 μ m) vertikale Höhenunterschiede mit einer elektromechanisch begrenzten Auflösung von 5 nm. Zur Schichtdickenbestimmung eigneten sich ideal glatte Si-Wafer als Substrat, deren Beschichtung mit einem sauberen Skalpell an drei Stellen einer Probe beseitigt wurde. Durch die entstandenen Kanten waren die gesuchten Schichtdicken d messtechnisch zugänglich und es konnte durch Bildung des arithmetischen Mittels eine Standardabweichung errechnet werden. Zur Bestimmung der gemittelten Abscheideraten AR_{mittel} wurden die Schichtdicken im Verhältnis zur jeweiligen Beschichtungsdauer t_{Plasma} gesetzt. Bei Anwendung des beschriebenen Messverfahrens sind Oberflächenunregelmäßigkeiten und die Auswahl der Messpunkte (aus einem Oberflächenteilbereich) Faktoren, welche sich auf die Reproduzierbarkeit einzelner Messergebnisse auswirken. [46]

4.4.3 FTIR-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Struktur- und Volumeneigenschaften von pp-Schichten wurde vor allem die Methode der ex-situ Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) verwendet. Die FTIR-Spektroskopie ist eine gängige Dünnschicht-Analysemethode, die zumeist in Kombination mit weiteren Testverfahren (Schichtdiagnostik oder Alterungstests) angewendet wird, um tiefergehende Informationen zu gewinnen [72, 73, 153].

Durch eine FTIR-Spektroskopieanalyse können die chemischen Bindungsverhältnisse bzw. die chemische Zusammensetzung der Beschichtungen untersucht werden. Im Spezifischen ist dabei u. a. die Beurteilung der Abscheidehomogenität und Schichtbeständigkeit in späteren Anwendungstests von Interesse. Hierzu ist eine Methode mit hoher Eindringtiefe (ins Schichtvolumen) nötig, um ggf. auch mehrlagige Schichtaufbauten untersuchen zu können. Informationen über prozentuale Atommassenanteile (z. B. aus XPS-Analysen mit geringer Eindringtiefe von üblicherweise 3-5 nm) sind dabei weniger entscheidend für spätere Anwendungstests.

Das verwendete Spektrometer, vom Typ LUMOS der Firma BRUKER OPTIK GMBH, besitzt ein integriertes Digitalmikroskop mit 8-fach optischer Vergrößerung. Folglich wird es auch als FTIR-Mikroskop bezeichnet und eignet sich besonders gut für ortsgenaue Messungen. Werden weitere Schichtanalysen (wie z. B. die Bestimmung der Schichtdicke) mit den Ergebnissen der FTIR-Spektroskopie verknüpft, so ist die ortsgenaue Bestimmung der Messgröße insbesondere dann von großer Relevanz, wenn die Schichten inhomogene Eigenschaften aufweisen. Ebenso ist die ortsgenaue FTIR-Analyse für Vergleichsmessungen (wie z. B. vor und nach Alterungstests) einzuhalten. Weiterhin eröffnet sich, durch die Zusatzfunktion des motorisierten Probenstisches, die Möglichkeit einer chemischen Kartierung der Proben. Hierdurch konnten die zuvor genannten Inhomogenitäten näher untersucht werden. Für die Aufnahme, Bearbeitung und Auswertung von Spektren wurde die gerätezugehörige Messsoftware Opus 7.5 der FIRMA BRUKER OPTIK GMBH verwendet. Detaillierte Informationen zur Spektrenaufnahme sowie zu den Betriebsparametern des Spektrometers, können der Tabelle 14 (Seite 140) entnommen werden. Zur Auswertung waren insbesondere die Position sowie die relativen Flächen unter den Banden von Interesse. Aus Letzterem wurden zudem die prozentualen Flächenanteile ausgewählter Banden ermittelt. Diese Art der Auswertung orientiert sich an der Arbeit von NTORUMAS [44].

Im Allgemeinen werden bei der IR-Spektroskopie IR-aktive Molekülbindungen (z. B. funktionelle Gruppen) einer zu untersuchenden Probe durch IR-Strahlung angeregt. Durch partielle energetische Absorption der elektromagnetischen Strahlung bilden sich wellenlängenabhängige Schwingungen und Rotationen in der Molekülstruktur aus. In Tabelle 13 (Seite 139) wird hierzu eine Übersicht sog. lokalisierter Normalschwingungen bzw. Schwingungsmoden (bezogen auf funktionelle Gruppen und Einzelbindungen innerhalb einer Molekülstruktur) gegeben. Die detektierten Schwingungsbanden besitzen dabei charakteristische Positionen/Wellenzahlen im IR-Spektrum und lassen somit Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zu. Die Zuordnung der Banden erfolgte unter Zuhilfenahme gängiger Fach-/Lehrbücher zur IR-Spektroskopie [154, 155] und der Fachliteratur zur Untersuchung siliziumbasierter (Plasma-)Beschichtungen [44, 55, 62, 124, 128, 153], in denen z. T. tabellarische Auflistungen mit den relevanten Schwingungsformen und Bandenpositionen gegeben werden. Allerdings ist zu beachten, dass diese Literaturwerte lediglich als Orientierungshilfe für die Zuordnung dienen dürfen.

Die spezifische Position einer Bande ist bei den hier untersuchten pp-HMDSO Beschichtungen u. a. von der verwendeten Prozesstechnik abhängig, weshalb in der Literatur z. T. sehr unterschiedliche Werte zu finden sind. Durch zusätzliche Bandenüberlagerungen, welche durch die Prozessierung von HMDSO (zu Beschichtungen) entstehen, ist eine einwandfreie Zuordnung jeder einzelnen Bande nur mit Unsicherheit möglich. Folglich ist die Auswertung der Beschichtungsspektren nur für die eindeutig identifizierbaren Banden durchgeführt worden. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die untersuchten pp-Schichten komplexe Molekülstrukturen besitzen, die auf konventionellem (nasschemischen) Syntheseweg nicht erzeugt werden. Eine jeweils ermittelte Bandenposition von Einzelbindungen kann hierbei besonders durch benachbarte Strukturen (weitere Bindungspartner, gebundene Radikalstellen, geladene Nachbaratome

etc.) beeinflusst werden. Die Bewegungsfreiheit der Einzelbindungen wird hierdurch beeinflusst [44]. Besonders der als „Fingerprint“ bezeichnete Spektralbereich (üblicherweise rund 600 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1}) kann charakteristische Merkmale aufweisen.

In einem FTIR-Spektrometer erfolgt die Spektrenaufnahme nicht durch schrittweise Änderung der Wellenlänge (wie es in dispersiven Messgeräten üblich ist), sondern durch zeitgleiche Ausstrahlung und Detektion des gesamten Spektralbereiches der Strahlenquelle. Das vom hier verwendeten MCT-Detektor (*mercury-cadmium-telluride*) erfasste Signal wird als Interferogramm bezeichnet und wird durch Fourier-Analyse in ein sog. Einkanalspektrum umgewandelt. Diese Messung wird sowohl für die Probe selbst (Beschichtung) als auch für eine Referenz (unbeschichtetes Substrat bei Transmissionsmessung) durchgeführt. Ein gesuchtes Spektrum ergibt sich aus dem entsprechenden Verhältnis der beiden Einkanalspektren von Probe zu Referenz.

Für semiquantitative Analysen (bezogen auf Einzelbanden und Schichtdicken) wurden polierte Si-Waferstücke beschichtet und im Transmissionsmodus vermessen. Im Modus der abgeschwächten Totalreflexion (*attenuated total reflectance*; ATR) konnte mit Cu-bedampften Waferstücken als Substrat zwar ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis realisiert werden, jedoch werden hiermit ausschließlich qualitative Erkenntnisse gewonnen. Im ATR-Modus wird die Eindringtiefe d_p der evaneszenten Welle (mit Einfallswinkel θ) durch Formel (6) beschrieben und ist demnach von der Wellenlänge λ (als Reziproke der Wellenzahl) sowie von den Brechungsindices des ATR-Kristalls n_1 und dem der Proben (n_2) abhängig. Es ergibt sich also eine wellenlängenabhängige Eindringtiefe der elektromagnetischen Strahlung.[153, 156]

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \cdot \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}} \quad (6)$$

Für ein tiefergehendes Verständnis der FTIR-Spektroskopie können beispielsweise die Standardwerke von HESSE, MEIER und ZEEH oder auch das Werk von GÜNZLER und GREMLICH herangezogen werden [154, 155].

4.5 Methoden zur beschleunigten Materialalterung und Korrosionstests

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche klimatische Umweltbedingungen nachgestellt, um deren Auswirkung auf die Schutzfunktion plasmapolymerer Beschichtungen zu untersuchen. Zum Vergleich wurde zudem die Schutzwirkung ausgewählter conformal-coating Lacke experimentell ermittelt. Bei den Schutzlacken handelt es sich um einen Silikonharzlack vom Typ DOWSIL 1-2577 der Firma DUPONT CORP. und um den modifizierten PU-Alkydharzlack Bectron PL 4122 der Firma ELANTAS GMBH. Beide Lacke wurden entsprechend der Herstellervorgaben durch die Firma INNOCOAT INNOVATIVE COATINGS GMBH auf den Schadgas- und IPC-Testboards (Kapitel 4.3.2) aufgebracht.

Die durchgeführten Anwendungstests gliedern sich in thermohydrolytische Belastungsprüfungen, Beständigkeitsprüfungen in feuchter Schadgasatmosphäre mit H_2S und SO_2 (Einzel- und Mischgas) sowie elektrochemische Korrosionstests (Tauchprüfung). Neben diesen Tests mit Konstantklima wurde zudem eine Temperatur-Wechselschockprüfung durchgeführt.

Zur Untersuchung beschichteter Prüflinge wurden die Methoden der Umweltsimulation mit schichtdiagnostischen Methoden (LIM, REM, FITR-Spektroskopie) kombiniert, welche in Kapitel 4.4 beschrieben sind. Zudem wurden Veränderungen der Oberflächenwiderstände an kamm-

förmig ineinandergreifenden Leiterbahnstrukturen (thermohydrolytische Klimatests) und elektrische Widerstandsänderungen an mäanderförmigen Leiterbahnen (Schadgastests) bestimmt, die sich aus einem korrosionsbedingten Abbau des Kupfers und dessen Reaktionsprodukten ergeben. Die jeweilige Messtechnik zur Bestimmung der Widerstände wird in den nachfolgenden Kapiteln gesondert beschrieben.

4.5.1 Thermomechanische und -hydrolytische Anwendungstests

Ergänzend zu den beiden Varianten der thermohydrolytischen Materialprüfung mit elektrischer Belastung der Prüflinge, wird an dieser Stelle auch die Durchführung der Temperatur-Wechselschockprüfungen beschrieben. Die Schocktests stellen insbesondere für Beschichtungen mit hoher Schichtdicke (Lacke) eine starke thermomechanische Beanspruchung dar.

Thermomechanische Beanspruchung

Im Rahmen einer zweiteiligen Folgeprüfung, die auf firmeninternen Prüfvorgaben basiert, wurden IPC-Testboards (verzinnte Kammstrukturen) zunächst mit Temperatur-Wechselschockprüfungen vorkonditioniert und anschließend 50 Tage in einem thermohydrolytischen Konstantklima getestet. Zur Durchführung der fünftägigen Wechselschocks (100 Zyklen) wurde eine Schocktestkammer vom Typ VT 7012 S2 der Firma WEISS UMWELTECHNIK GMBH verwendet. Die eingestellte Minimal- und Maximaltemperatur betrug -55°C und $+90^{\circ}\text{C}$ (gleich lange Phasen, in denen die Temperatur konstant gehalten wurde). Weiterhin wurden die extremen Temperaturwechsel mit der maximal möglichen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit des Gerätes durchgeführt, sodass eine Betauung der Prüflinge erfolgte. Die elektrische Bestromung der Prüflinge wurde erst im zweiten Teil der Folgeprüfung (Konstantklima mit 60°C und 95% r. F.) vorgenommen.

Thermohydrolytische Beanspruchung

Die Materialprüfung in einem Klima mit warmer oder heißer Luftfeuchtigkeit ohne Tropfenkondensation stellt die wohl gängigste Methode zur Validierung von Baugruppen und deren Schutzbeschichtungen dar. Eine tabellarische Übersicht der beiden verwendeten Prüfvorschriften wird nachfolgend gegeben.

Tabelle 3: Rahmenbedingungen thermohydrolytischer Materialbelastungsprüfungen in einem Konstantklima mit warmer oder heißer Luftfeuchtigkeit ohne Wasserkondensation.

Kurzbezeichnung	T / °C	r. F. / %	Dauer / d	Zugrundeliegende Prüfvorschrift
„40/93-Test“ in warmer Feuchte	40 ± 2	93 ± 3	10	DIN EN 60068-2-78:2014-02
„60/95-Test“ in heißer Feuchte	60 ± 2	95 ± 3	50	firmeninterne Vorgaben

Die Beständigkeit der Beschichtungsstoffe wurde in beiden Fällen in einem WK3-340/70 Klimaprüfschrank der Firma WEISS UMWELTECHNIK GMBH überprüft. Über eine hermetische Kabeldurchführung wurden beschichtete D-Kammstrukturen, von IPC-Testboards als Prüflinge (in der Klimakammer), mit einem externen EA-PS 5200-02 A Labornetzgerät der Firma EA-ELEKTRO-AUTOMATIK GMBH verbunden. Die Prüfkörper konnten hierdurch mit elektrischer

Gleichspannung (*direct current; DC*) beansprucht werden. Während der Zeitdauer der Probenbeanspruchung lagen sowohl im 40/93-Test als auch im 60/95-Test jeweils 50 V (max. 1,14 A) an. Die Messung der Oberflächenwiderstände fand während der Probenauslagerung statt. Hierzu wurden, durch manuelles Umschalten zu definierten Zeitpunkten, die Prüflinge kurzzeitig vom Labornetzgerät getrennt, um sie nacheinander mit einem Widerstandsmessgerät vom Typ Megaohmmeter M1501P der Firma SEFELEC GMBH zu verbinden. Mit einer konstanten Prüfspannung von 100 V DC und einem integrierten Zeitgeber wurden die Messwerte hierbei nach einer Prüfdauer von 60 s erfasst. Zur elektrischen Kontaktierung der Prüflinge waren je vier Testboards mit der gleichen Beschichtung parallel in einer Halterung angeschlossen, sodass die gemessenen Werte der Oberflächenwiderstände auf gemittelte Einzelwerte umgerechnet wurden.

In Anlehnung an die Richtlinien für industriell verwendete Schutzlackierungen muss beachtet werden, dass innerhalb dieser Prüfungen die vorgegebene Ausfallgrenze der Oberflächenwiderstände bei 100 M Ω liegt und nicht unterschritten werden sollte.

4.5.2 Schadgastests

Zur weiteren Charakterisierung und Bewertung der Schutzschichten wurden, auf Grundlage der thermohydrolytischen Belastungstests, zusätzliche Verschärfungen der klimatischen Prüfbedingungen vorgenommen. Um eine potenzielle Korrosion unzureichend beschichteter Oberflächen zu beschleunigen, wurden in einem Klima mit warmer Luftfeuchtigkeit noch weitere aggressive Gase mit hohem Potential zum Korrosionsangriff hinzugegeben (Schadgastests).

Speziell zu dieser Art der klimatischen Umweltsimulation existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Regelwerke (Kapitel 2.1.4). Zur Erzeugung einer kriechenden Korrosion (auf ungeschützten Cu-Referenzen) wurde ein Zweikomponenten-Schadgastest gewählt, dessen Rahmenbedingungen speziell für die hier vorgestellte Schichtentwicklung angepasst wurden. Die ausgewählten Klimabedingungen basieren hierbei auf gängigen Prüfvorschriften (Tabelle 4). Firmeninterner Vorgaben entsprechend, wurde zudem ein Einzelkomponenten-Schadgastest durchgeführt.

Tabelle 4: Rahmenbedingungen der Materialbelastungsprüfung in einem Konstantklima mit warmer Luftfeuchtigkeit und korrosiv-wirkenden Schadgasen.

Bezeichnung	T / °C	r. F. / %	Dauer / d	R _{LW} / h ⁻¹	c _{H₂S} , soll / ppm	c _{SO₂} , soll / ppm	Zugrundeliegende Prüfvorschrift
Mischgastest	25 ± 2	75 ± 3	7	4	1	10	DIN V 40046-37
							DIN V 40046-36
Einzelgastest	25 ± 2	75 ± 3	10	4	20	–	firmeninterne Vorgaben

Die Durchführung der Schadgastests erfolgte mit einem geeigneten Anlagensystem vom Typ WK3-600-BSB der Firma WEISS UMWELTECHNIK GMBH. In diesem System werden die gewünschten Prüfgaskonzentrationen c_{i, soll} der Komponenten i (H₂S und SO₂) durch drei wesentliche Faktoren bestimmt. Neben der jeweiligen Gasflaschenkonzentration c_{i, Flasche} (7% H₂S in N₂ im Einzelgastest sowie 0,5% H₂S und 5 %SO₂ in N₂ im Mischgastest) und der Luftwechselrate R_{LW} (laut Vornormen drei- bis fünfmaliger Austausch der Prüfraumatmosphäre pro

Stunde), ist der jeweils zudosierte Volumenstrom $\dot{V}_{i,\text{ein}}$ festzulegen. Die Auslagerung der Prüflinge findet in einem PMMA-Einstellbehälter ($V_{\text{Behälter}} = 265 \text{ L}$) statt, welcher in einer Klimakammer montiert ist. Da dieser Behälter an ein Gebläse angeschlossen ist und somit leicht im Unterdruck steht, werden über eine Behälterzuleitung bzw. einen Mischkamm sowohl die konditionierte Luft (aus der feucht-warmen Klimakammer) als auch die Schadgasvolumenströme $\dot{V}_{i,\text{ein}}$ zudosiert. Unter Verwendung der bekannten und vorgegeben Einflussgrößen lassen sich die Ströme $\dot{V}_{i,\text{ein}}$ berechnen und am Prüfstand einstellen, um so die jeweiligen Zielgrößen $c_{i,\text{soll}}$ zu erreichen. Auf Grundlage dieser Berechnungen wurden die geforderten Konzentrationen stichprobenartig mit geeigneten Teströhrchen der Firma DRÄGERWERK AG & CO. KGAA überprüft und kontrolliert. Diese Art des colorimetrisch-chemischen Indikators (z. B. ionische Fällungsreaktion von Metallsalzen zu Metallsulfiden durch H_2S) wird bei Schadgastests häufig angewendet. Zusätzlich wurden immer unbeschichtete Referenzproben mit ausgelagert. Die derartige Durchführung der Schadgastests und Kontrolle der Gaskonzentrationen ist eine gängige und bewährte Methode, die ebenso in akkreditierten Laboratorien für Materialbelastungsprüfungen Anwendung findet. Eine kontinuierliche Messung der Schadgaskonzentrationen $c_{i,\text{soll}}$ im Prüfraum ist nur schwer zu realisieren und entspricht demnach nicht der gängigen Praxis. In üblichen technischen Gasanalysegeräten wäre die Trocknung des zu prüfenden Gasstromes (75% r. F.) zumeist über Kondensatabscheider notwendig. Daher ließe sich eine fehlerfreie Messung kaum – oder nur unter Einbezug von Korrekturfaktoren – umsetzen. Zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis des Prüfsystems wird dieses in Abbildung 62 (Seite 141) mit einem Fließbild dargestellt. An dieser Stelle sind ebenfalls die Formeln der angewandten Berechnungsgrundlage gelistet.

Als Prüflinge wurden Test-PCBs mit mäanderförmigen Leiterbahnstrukturen (Abbildung 5 auf Seite 12) verwendet. Neben LIM-Aufnahmen zur qualitativen Beurteilung beanspruchter Prüflinge, wurden die elektrischen Widerstände der Leiterbahnen mittels Vierleitermessungen vor sowie auch nach der Schadgasbeanspruchung gemessen. Hierzu wurde eine sog. *source measure unit* (SMU) vom Typ Model 2420 3A Source Meter® der Firma KEITHLEY INSTRUMENTS INC. verwendet. Je besser die Schutzwirkung einer Schicht ist, desto weniger können die Schadgasmoleküle mit den Cu-Substraten/Leiterbahnen reagieren. Kommt es jedoch zur Korrosion, so wird das Kupfer durch chemische Reaktion abgebaut und der Widerstandswert steigt messbar. Die Schutzwirkung und das Ausmaß der Korrosion lassen sich somit quantitativ erfassen. Zur statistischen Absicherung wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen aus vier Widerstandsänderungen (je Beschichtung) gebildet.

4.5.3 Elektrochemische Anwendungstests

Die elektrochemischen Untersuchungen (inkl. Messdatenverarbeitung und Berichterstattung) wurden in der Arbeitsgruppe von PROF. DR.-ING. B. J. M. ETZOLD am ERNST-BERL-INSTITUT FÜR TECHNISCHE UND MAKROMOLEKULARE CHEMIE der TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungen kann die Korrosion von beschichteten Cu-Leiterbahnen überprüft werden, welche insbesondere an den Schicht-Defektstellen zu erwarten ist. Die verwendeten Testleiterplatten mit mäanderförmiger Leiterbahn sind in Abbildung 5 A (Seite 12) dargestellt und wurden auch für die Schadgastests verwendet. Als Nachschlagewerk für die nachfolgenden Ausformulierungen kann z. B. das Buch von HAMANN und VIELSTICH herangezogen werden [157].

Zur Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen wurde ein Potentiostat vom Typ OctoStat5000 (IviumSoft-Software) der Firma IVIUM TECHNOLOGIES B.V. und eine Dreielektrodenanordnung (Abbildung 14) genutzt. Das Messgerät war elektrisch leitend mit den Elektroden verbunden.

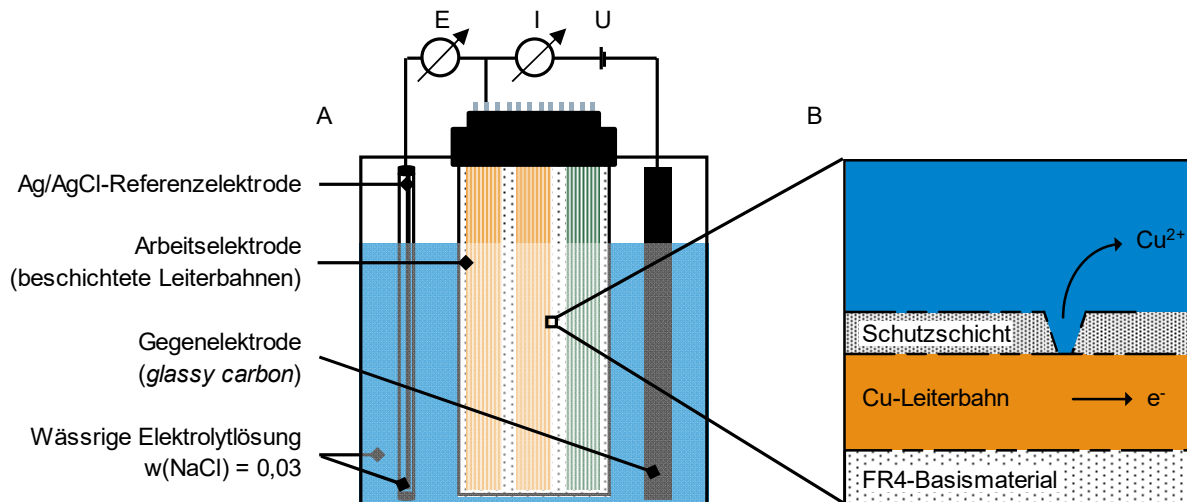


Abbildung 14: Dreielektroden-Messprinzip (A) zur elektrochemischen Untersuchung beschichteter Testleiterplatten und schematischer Aufbau der Leiterplatten mit vereinfachtem Reaktionsschema (B).

Hierbei wurden die Leiterbahnen der Testboards als Arbeitselektrode, eine Glaskohlenstoff-Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode genutzt, um damit in einer wässrigen 3 Gew.-% NaCl-Lösung drei wesentliche Messmethoden zu ermöglichen. Beginnend mit der Impedanzspektroskopie (*potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy/PEIS*) wurde der elektrische Widerstand im Frequenzbereich von 100 kHz bis 1 Hz (10 mV Amplitude) ermittelt und eine erste Einschätzung zur Isolationswirkung der Schutzschichten (grundlegender Schichtvergleich) ermöglicht. Der Elektrolytwiderstand wurde bei 10 kHz überprüft. Im nächsten Schritt wurde – zum ausführlichen Vergleich unterschiedlicher Messergebnisse/Beschichtungen – die individuelle Leerlaufspannung (Ruhepotential) der Messzellen bestimmt. Dabei stellt sich im Gleichgewichtszustand das freie Korrosionspotential (*open circuit potential/OCP*) zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein. Abschließend erfolgte die eigentliche Messung des sog. Korrosionsstromes. Die angewendete Methode wird als Voltametrie mit linearer Spannungsänderung (*linear sweep voltammetry/LSV*) bezeichnet. In den Messungen wurde ein Stromfluss für jede Testleiterplatte ermittelt ($0,4 \text{ mV s}^{-1}$ Vorschubspannung). Je stärker die Isolationswirkung einer Beschichtung ist, desto kleiner ist der Betrag dieses elektrischen Stromes. Zur Darstellung der Ergebnisse werden in Kapitel 6.3.2 (ab Seite 96) die ermittelten Stromstärken über einen Potentialbereich von $-0,2 \text{ V}$ bis $+0,5 \text{ V}$ um den jeweiligen OCP-Wert aufgetragen. Zum Vergleich unterschiedlicher Beschichtungen eignet sich die Gegenüberstellung der (logarithmischen) Verläufe nur bedingt. Daher wurde, zum besseren Vergleich, jeweils der Betrag des Korrosionsstromes $|I|$ bei einem Potential von $+0,4 \text{ V}$ über dem OCP-Wert erfasst. Zur elektrochemischen Untersuchung von pp-beschichteten Testboards, die bereits im H_2S -Schadgas beansprucht wurden, musste der Wert $|I|$ bei einem Potential von $+0,3 \text{ V}$ über dem OCP-Wert erfasst werden (Bereich mit stabilem Verlauf, ohne Überlagerung elektrochemischer Effekte notwendig).

4.6 Methoden zur elektrostatischen Simulation

Die Ausführungen der Simulationen liefen nach einem konstanten Schema ab. Als geometrische Grundlage hierzu dienten die Beschichtungskammer sowie die verwendeten Substratträger des Modellreaktors. Als variable Größen wurde zwischen den einzelnen Simulationsdurchläufen die Geometrie und Position der Substrate geändert, um eine Korrelation zum experimentell ermittelten Schichtwachstum zu überprüfen. Für den Versuchsaufbau mit einer Arbeitselektrode (AE) und einer GND-Elektrode konnte ein 2D-Simulationsansatz verwendet werden.

Als CAD-Programm wurde Siemens NX 11.0 genutzt, mit welchem die Geometrien zunächst konstruiert wurden. Dabei ist der Plasmabereich als „konstruiertes Teil“ zu betrachten. Die Substrate bzw. Träger der Wafer-Substrate wurden als separate „Teile“ konstruiert (abgerundete Ecken mit einem Radius von 0,5 mm) und im jeweiligen Plasmabereich mit eingebunden. Zur Vernetzung der beiden Bereiche (Substratträger und Plasma) wurden 2D-Gitter mit 1 mm Kantenlänge verwendet. Danach wurden die physischen Eigenschaften der vernetzten Bereiche festgelegt. Als Fluid-Typ wurde Luft mit der Permittivität des Vakuums = 1 bei einer Temperatur von 20°C gewählt. Für die relative Permittivität des FR4-Trägermaterials wurde ein Wert von 4 eingesetzt [158]. Als Zwangsbedingungen wurden der Arbeitselektrode ein Potential von 1 V und der GND-Elektrode 0 V aufgeprägt. Der Betrag der Potentialdifferenz wirkt sich dabei nicht auf das Ergebnis der Simulationen aus.

Zur Lösung der zugrundeliegenden Maxwell-Gleichungen wurde NX Magnetics der Firma DR. BINDE INGENIEURE DESIGN & ENGINEERING GMBH als Solver genutzt. Die Entwicklerfirma war zudem in beratender Funktion tätig. Weiterhin wurde der elektrostatische Lösungstyp gewählt, welcher stehende E-Felder zu Grunde legt. Zur Darstellung der Simulationsergebnisse konnten die Verläufe der elektrischen Feldstärke und des elektrischen Potentials geplottet werden, deren Zusammenhang über den negativen Gradienten in Gleichung (7) angegeben ist.

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi \quad (7)$$

Zur Auswertung der Simulationsergebnisse/Plots wurde die Feldstärke und das Potential an der Oberfläche der Substrate ermittelt, um die Ergebnisse für unterschiedliche Substratpositionen und -geometrien miteinander vergleichen zu können und eine mögliche Korrelation zum experimentell ermittelten Abscheideverhalten zu überprüfen. Die durchgeführten elektrostatischen Simulationen sind zeitunabhängige und somit keine elektrodynamischen Betrachtungen. Im gewählten Lösungstyp werden keine elektrischen Ströme berechnet. In Folge dessen wirkt sich die Leitfähigkeit des Plasmas nicht auf die Simulationsergebnisse aus.

5 Orientierende Untersuchungen am Modellreaktor

5.1 Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf das Wachstum und die Zusammensetzung einzelner Beschichtungen aus dem Modellreaktor

Als Arbeitsgrundlage diente der Modellreaktor (Kapitel 4.2), um die Abscheidecharakteristik in konventionellen Parallelplattenreaktoren (Beschichtung von Einzelsubstraten) nachzustellen und anschließend mit der Schichtzusammensetzung und dem Schichtwachstum im Fertigungsreaktor zu vergleichen. Beginnend mit der einseitigen Beschichtung von Substraten (20 mm · 20 mm Si-Waferstücke auf 20 mm breitem und 2 mm starkem FR4-Leiterplattenmaterial als Stegträger) wurde der Substraträger mittig auf der Arbeitselektrode, mit gegenüberliegender GND-Elektrode, positioniert.

Wachstum der Beschichtungen

Exemplarische REM-Aufnahmen (Abbildung 15) sollen erste grundlegende Erkenntnisse zu den Volumen- und Oberflächeneigenschaften sowie zum Wachstum der pp-Schichten liefern. Mittels Querschnittaufnahmen wurden hierzu zwei Schichtdicken bestimmt, welche sich nach einer Beschichtungsdauer von 5 min und 10 min (ansonsten konstante Prozessparameter) ergeben.

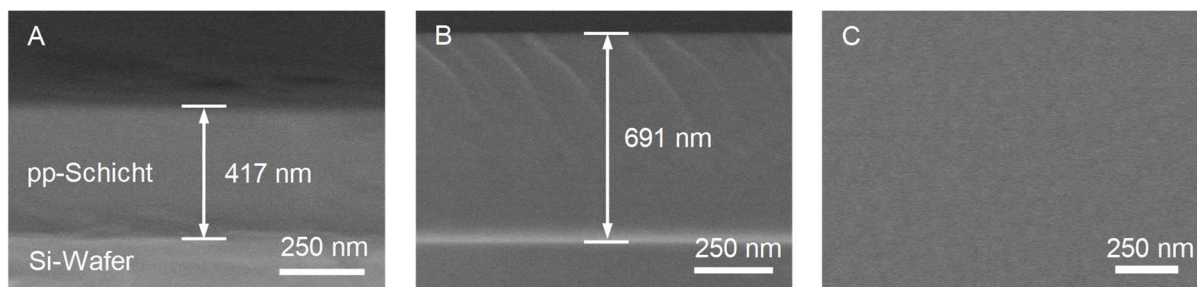


Abbildung 15: REM-Aufnahmen von zwei beschichteten Si-Wafern nach einer Beschichtungsdauer $t_{\text{plasma}} = 5 \text{ min}$ (A) und $t_{\text{plasma}} = 10 \text{ min}$ (B) zur Visualisierung der inneren Schicht-Morphologie und zur Ermittlung der Schichtdicken mittels Querschnittaufnahmen (A & B). Exemplarische Draufsichtaufnahme zur Abbildung oberflächiger Schichtstrukturen auf einem sehr glatten Si-Wafer (C). Hinweise zur Modellreaktor-Rezeptur: pp-HMDSO/ O_2 , $P_{\text{max}} = 125 \text{ W}$.

In den Aufnahmen ist das Substrat, das Schichtvolumen sowie die Schichtoberfläche jeweils durch unterschiedliche Graustufen erkennbar. Beide Querschnittaufnahmen (Abbildung 15 A und B) zeigen sehr homogene Schichtdicken ohne sichtbare Defekte oder Partikeleinschlüsse/-anlagerungen – also durchgängig geschlossene und dichte Schichten (Grundvoraussetzung für oberflächenkonforme Schutzschichten). Die gemittelten Abscheideraten (AR_{mittel}), welche aus den Schichtdicken und der Beschichtungsdauer errechnet werden (rund 83 nm min^{-1} in A und 69 nm min^{-1} in B), zeigen eine um 17% abnehmende Abscheideeffizienz für die verdoppelte Abscheidedauer von 10 min.

In weiteren Versuchsreihen mit drei Beschichtungsrezepturen (Tabelle 8 auf Seite 136) sollte die Zunahme der Schichtdicken als Funktion von t_{plasma} bzw. der zeitliche Verlauf von AR_{mittel} tiefergehend untersucht werden (Abbildung 16). Am Ende der Beschichtungsprozesse wurde zudem die Substrattemperatur erfasst, um einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Schichtwachstum und den Temperaturverhältnissen zu untersuchen. Die – mittels Profilometrie – bestimmten Schichtdicken können dabei stichprobenartig mit den REM-Schichtdickenmessungen abgeglichen werden.

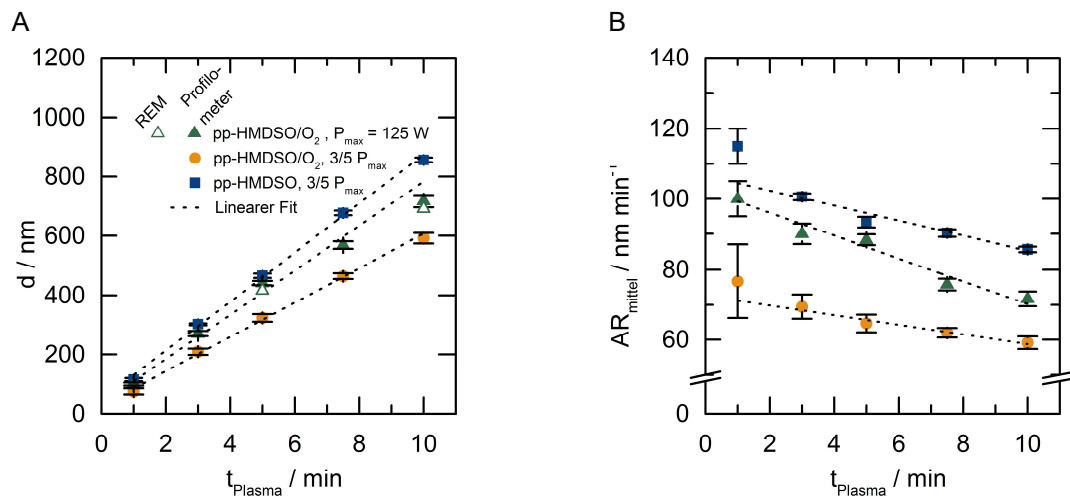


Abbildung 16: Lineares Wachstum der Schichtdicken d (A) und Verlauf der gemittelten Abscheideraten AR_{mittel} (B) als Funktion der Beschichtungsdauer t_{Plasma} für eine reine pp-HMDSO-Schicht und zwei pp-HMDSO/ O_2 -Schichten mit unterschiedlichem elektrischen Leistungseintrag P . Hinweise: Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

Die REM-Schichtdickenmessungen sind in guter Übereinstimmung mit den Messwerten, welche mittels taktiler Profilometrie ermittelt wurden. Die profilometrisch bestimmten Werte sind dabei rund 3-5% höher, was im Bereich der Messungenauigkeit liegt.

Im Betrachtungsbereich von 1 min bis 10 min nehmen die Schichtdicken d stetig zu. Dabei liegt für alle drei Rezepturen ein linearer Zusammenhang zwischen t_{Plasma} und d vor. Innerhalb dieser Werte liegt die maximale Schichtdicke bei 850 nm, welche für reine pp-HMDSO-Schichten ohne Sauerstoff-Zugabe ($t_{\text{Plasma}} = 10 \text{ min}$) erreicht wird.

Durch die Einspeisung von Sauerstoff (60 sccm O_2 zu $2,5 \text{ g h}^{-1}$ HMDSO) sinkt die abgeschiedene Schichtdicke sowie die gemittelte Abscheiderate – bei konstanter Beschichtungsdauer und Konstanthaltung aller weiteren Einstellparameter – signifikant ab. In diesem System mit O_2 -Überschuss ist davon auszugehen, dass ein signifikanter Teil der eingekoppelten Leistung zur Impulsübertragung zwischen freien Ladungsträgern und O_2 -Molekülen führt. Die verringerten Abscheideraten deuten darauf hin, dass die chemisch reaktiven O_2 -Spezies neben der strukturbildenden auch ihre strukturätzende Wirkung zeigen. Zudem steht die Energie, welche beim Zusammenstoß der Ladungsträger auf O_2 übertragen wird, nur noch indirekt für die Aufspaltung der HMDSO-Moleküle zur Verfügung.

Wird zusätzlich zur O_2 -Einspeisung auch noch die eingekoppelte elektrische Leistung auf P_{max} (125 W als experimentell bestimmter Maximalwert für den Modellreaktor) erhöht, so steigen die gemittelten Beschichtungsraten wieder an, bleiben aber unter den Werten für reines HMDSO (bei geringerer Leistung). Durch die erhöhte Anzahl an freien Ladungsträgern erhöht sich die Stoßwahrscheinlichkeit. Folglich ist davon auszugehen, dass ein höherer Energieanteil für die Aufspaltung der HMDSO-Moleküle zur Verfügung steht und die entstehenden HMDSO-Spezies durch Reaktionen mit anderen reaktiven HMDSO-Teilchen oder mit O_2 -Spezies die Abscheideraten wieder erhöhen. Da die Schichtdicken noch unter den Werten für reine HMDSO-Schichten liegen, ist zu erwarten, dass bei einer weiteren Erhöhung der eingekoppelten Leistung die Abscheideraten noch weiter erhöht werden könnten und sich das System im leistungslimitierenden Bereich befindet.

Zudem fällt im zeitlichen Verlauf der Abscheideraten für alle drei Rezepturen auf, dass die jeweils gemittelten Abscheideraten nicht konstant sind und mit zunehmender Beschichtungsdauer absinken. Mit anderen Worten heißt das, dass eine Verdopplung der Beschichtungsdauer im vorliegenden Fall nicht zur Abscheidung einer zweimal so dicken Beschichtung führt. Während die beiden Rezepturen mit $3/5 P_{\max}$ eine relativ ähnlich negative Steigung besitzen, sinkt die Abscheiderate für die P_{\max} -Rezeptur stärker ab. Zur Erklärung dieser Beobachtungen sind tiefergehende Untersuchungen notwendig. Unter der Annahme, dass die Einstellparameter (eingekoppelte Leistung, Flussraten etc.) sich direkt und zeitlich unabhängig auf die Plasmaerzeugung auswirken, kann daraus gefolgert werden, dass sich die zeitliche Änderung von Substrateigenschaften auf das Schichtwachstum auswirken könnte. Durch die konstante Einwirkung des Beschichtungsplasmas ist eine kontinuierlich steigende Substrattemperatur zu erwarten. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die Erhöhung der eingebrachten Leistung zur schnelleren Erwärmung von Elektrode und Substrat führt. Die erhöhte Substrattemperatur könnte sich auf die zwei antagonistischen Prozesse (Schichtbildung und -abtrag) auswirken. Nachfolgend wurde also die Temperatur am Substrat für unterschiedliche Rezepturen und Beschichtungszeiten gemessen (Abbildung 17).

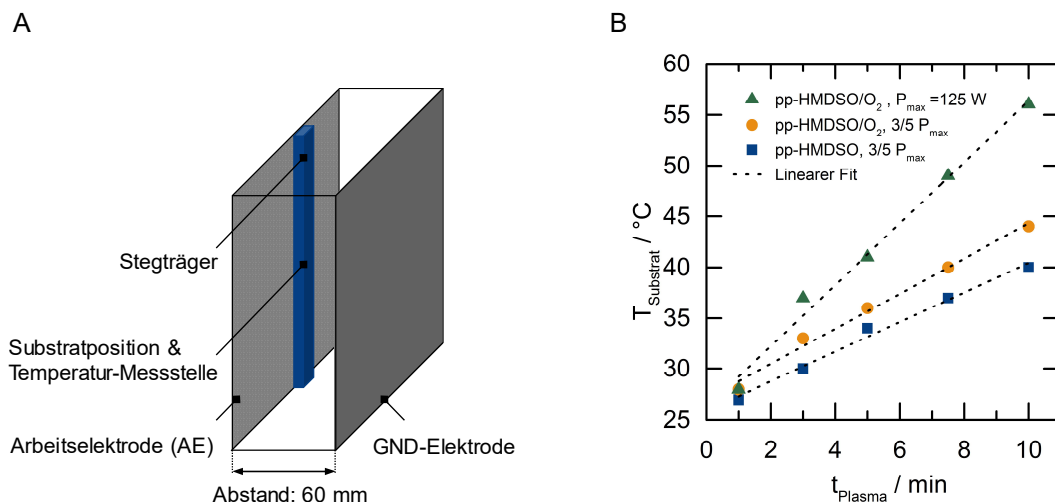


Abbildung 17: Temperaturmessung am Substratträger im Modellreaktor (A), zur Abschätzung der thermischen Plasma-Einwirkung unterschiedlicher Rezepturen/Prozessparameter und Beschichtungszeiten t_{Plasma} (B). Hinweis: Temperaturerfassung immer rund 2,5 min (Spül- und Belüftungszeit) nach der Plasmabeschichtung.

Die Temperaturerfassung (Kontaktthermometer) am Substrat erfolgte direkt, nachdem die Beschichtungskammer wieder zugänglich war (rund 2,5 min Spül- und Belüftungszeit). Mit den dargestellten Ergebnissen ist folglich nur eine Abschätzung der prinzipiellen Temperaturverläufe möglich. Nochmals zu berücksichtigen ist, dass der Trägersteg mit Substrat direkt an der Arbeitselektrode montiert war. Über die aktive Elektrode erfolgt der Energieeintrag, weshalb diese als Komponente mit der höchsten Temperatur während der Plasmabeschichtung zu sehen ist. Ein Wärmeübergang zum Substrat erfolgt im vorliegenden Fall durch einen direkten Kontakt. Weiterhin ist davon auszugehen, dass der Modellreaktor auf Grund seiner geringen Masse und der dünnen Alu-Elektroden eine sehr geringe Wärmespeicherkapazität besitzt.

Für alle drei Rezepturen ist ein stetiger Temperaturanstieg zu beobachten. Die geringste Erwärmung des Substrates ist bei der Beschichtung mit reinem HMDSO und $3/5 P_{\max}$ zu verzeichnen. Ein leicht erhöhter Temperaturverlauf ergibt sich durch die Zugabe von O_2 (pp-HMDSO/ O_2 mit

$3/5 P_{\max}$), wobei sich die Steigung der linearen Anpassungsgeraden nur leicht erhöht. Den Erwartungen entsprechend zeigen sich signifikante Unterschiede, insbesondere durch die zusätzliche Erhöhung der eingekoppelten Leistung (P_{\max} -Rezeptur). Hierbei werden die höchsten Temperaturen am Substrat gemessen, wobei die Maximaltemperatur von rund 56°C nach einer Beschichtungsdauer von 10 min erreicht wird. Mit zunehmender Beschichtungsdauer steigt die Temperatur zudem signifikant schneller an.

Mit Bezugnahme auf Abbildung 16 B wurde also beobachtet, dass die gemittelten Abscheideraten mit zunehmender Beschichtungsdauer abnehmen, während sich die Substrattemperaturen stetig erhöhen. Auffällig ist, dass der stärkste Abfall von AR_{mittel} mit dem größten Temperaturanstieg korreliert (P_{\max} -Rezeptur). Im Vergleich der Beschichtungen mit den beiden anderen Rezepturen ($3/5 P_{\max}$ mit und ohne O_2 -Zugabe) geht der relativ ähnliche Abfall von AR_{mittel} auch mit einem annähernd gleichartigen Temperaturanstieg einher (jeweils bezogen auf die Steigungen). Folglich könnte die zunehmende thermische Einwirkung eine mögliche Einflussgröße für sinkende Abscheideraten sein. Im vorliegenden Fall ist die Substrattemperatur keine Einstellgröße und somit nicht direkt regulierbar. Eine weitere Größe, welche zwar eingestellt/festgelegt, aber automatisch reguliert wird, ist die eingekoppelte elektrische Leistung P (Produkt aus Stromstärke I und Spannung U). Die Matchbox am Generator passt dabei automatisch das Verhältnis von U zu I an, um einen vorgegebenen Leistungswert zu erreichen. Dieses Verhältnis kann sich im zeitlichen Verlauf des Plasmaprozesses ändern, weshalb ausdrücklich darauf hingewiesen wird, dass die Änderung der Substrattemperatur höchstwahrscheinlich nicht als alleinige Ursache zur Erklärung der AR_{mittel} -Verläufe herangezogen werden darf. Um den Temperatureinfluss auf das Schichtwachstum besser bewerten zu können, werden im späteren Verlauf der Arbeit (Kapitel 6.1.1) ähnliche Untersuchungen auch am Fertigungsreaktor durchgeführt.

Zusammensetzung der Beschichtungen

Neben Wachstum und Schichtdicke ist v. a. die chemische Zusammensetzung für die geplante Anwendung als Schutzbeschichtung von Interesse. Hierzu wurden FTIR-Untersuchungen (Volumeneigenschaften) und H_2O -Kontakt-/Benetzungswinkelmessungen (Ober-/Grenzflächeneigenschaften) durchgeführt.

Beginnend mit zwei FTIR-ATR-Spektren (höheres Signal-Rausch-Verhältnis als in Transmissionspektren) wird eine reine HMDSO-Schicht aus dem Modellreaktor mit dem flüssigen Edukt ($\text{HMDSO}_{(\text{fl})}$) verglichen, um dessen Umsetzung zu veranschaulichen. Die Abbildung 18 wurde im Anhang (Seite 140) um das exemplarische Spektrum einer pp-HMDSO-Schicht aus dem Fertigungsreaktor erweitert, um eine direkte Gegenüberstellung der beiden Schichtspektren zu ermöglichen. Hieraus ergeben sich weitere Merkmale, welche den spezifischen Reaktor- und Abscheideparametern (Einfluss der verwendeten Plasmaanlagentechnik) geschuldet sind.

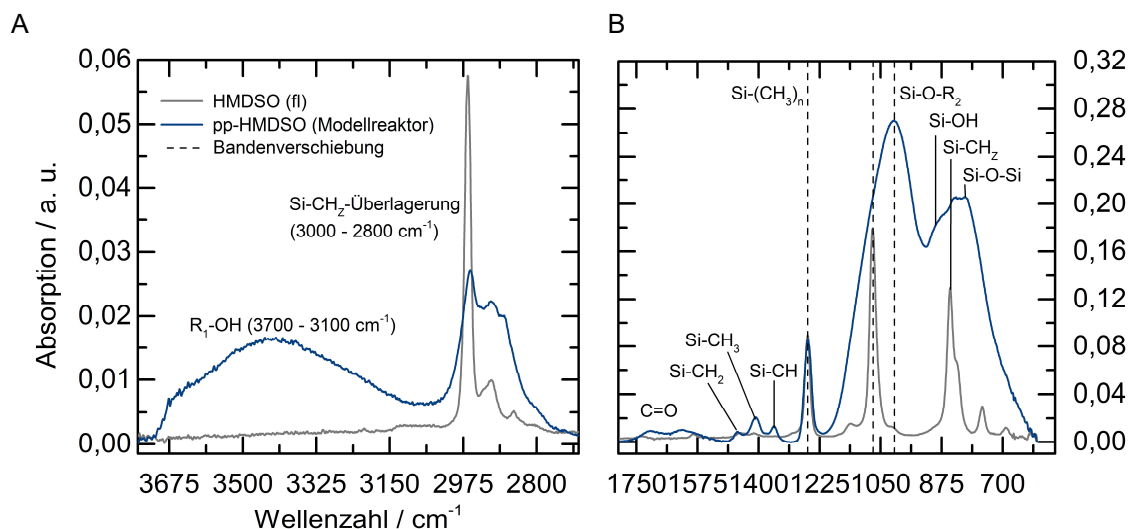


Abbildung 18: FTIR-Spektren (ATR) vom flüssigen HMDSO-Präkursor und von einer exemplarischen pp-HMDSO-Beschichtung aus dem Modellreaktor. Zur besseren Darstellung und Zuordnung der Banden sind diese in einem Bereich der höheren Wellenzahlen (A) und im Fingerprintbereich (B) mit angepasster Skalierung von Ordinate und Abszisse aufgeteilt. Hinweise: $t_{\text{Plasma}} = 5$ min, Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

Zur besseren Darstellung der Banden sind die relevanten Bereiche der Spektren in zwei Teildigrammen (Abbildung 18 A und B) mit unterschiedlicher Skalierung von Ordinate und Abszisse aufgespalten. Die Bandenzuordnung ist im Kapitel 4.4.3 beschrieben, wobei die charakteristischen Banden insbesondere im Bereich der höheren Wellenzahlen (Teilbereich A) und im Fingerprintbereich (Teilbereich B) angesiedelt sind.

Das Spektrum des flüssigen HMDSO-Präkursors zeichnet sich durch scharfe Banden aus, die einer bekannten Molekülstruktur (Abbildung 12 auf Seite 44) zugeordnet werden können. Im Unterschied dazu überlagern sich die Einzelbanden im Spektrum der pp-Schicht teilweise.

Im Teilbereich A dominiert die breite R_1 -OH-Bande, welche im Wellenzahlbereich von rund $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ angesiedelt ist und das Resultat einer Streckschwingung darstellt. Diese Bande ist im Molekülgerüst und IR-Spektrum des HMDSO nicht vorhanden, aber im Spektrum der pp-Schicht stark ausgeprägt. Der gebundene Molekülrest R_1 wird in der Literatur zumeist dem Si (Si-OH) zugeordnet [55, 124, 128]. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass dieser Rest R_1 auch durch Adsorption oder Absorption von H_2O beeinflusst wird [44].

In Richtung niedrigerer Wellenzahlen (im Bereich von rund $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$) sind überlagerte $\text{C}_y\text{-H}_z$ -Schwingungen vorhanden. In beiden Spektren sind jeweils drei Banden im Ansatz erkennbar, wobei die stärkste der drei Bandenintensitäten bei etwa 2960 cm^{-1} liegt. Im HMDSO_(fl)-Spektrum sind diese Banden weniger stark durch Überlagerungen geprägt, wodurch die schwächer werdenden Intensitäten mit abnehmender Wellenzahl gut erkennbar sind. Auf Grund der bekannten Molekülstruktur können diese den CH_3 -Streckschwingungen zugeordnet werden. Die exakte Position der intensitätsstärksten scharfen Bande liegt bei 2964 cm^{-1} . Im Schichtspektrum sind die Überlagerungen der drei Banden deutlich stärker ausgeprägt. Die Bande mit Intensitätsmaxima ist hierbei zwar noch immer stark ausgeprägt, jedoch in Richtung geringerer Wellenzahlen (2958 cm^{-1}) verschoben. Die zwei Banden mit geringerer Intensität sind dagegen

zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Es ist davon auszugehen, dass diese scheinbaren Positionen durch Überlagerungseffekte hervorgerufen werden. Im Allgemeinen weisen Überlagerungen und Verschiebungen auf eine Änderung in der Molekülstruktur hin. Eine prinzipielle Zuordnung zu C-H-Schwingungen ist an dieser Stelle dennoch möglich (Bandenbezeichnung daher Si-CH_z-Überlagerung).

Im Teilbereich B dominiert die Si-O-R₂-Bande mit der stärksten Intensität in beiden Spektren. Im HMDSO_(fl)-Spektrum sind klare Bandenstrukturen und insbesondere drei Banden mit starker Intensität erkennbar. Die bereits erwähnte Si-O-Streckschwingung im Si-O-Si Molekülgerüst ist bei 1073 cm⁻¹ angesiedelt und besitzt sowohl im höheren als auch im niedrigeren Wellenzahlbereich zwei schwache Schultern, die ebenfalls dieser Streckschwingung zugeordnet werden [44]. Die Si-(CH₃)₃-Schwingungsbande bei 1258 cm⁻¹ ist, ebenso wie die Si-CH₃-Schwingungsbande bei 850 cm⁻¹, einwandfrei zu identifizieren, wobei letztere mit einer Schulter auf Seiten der niedrigeren Wellenzahlen typischerweise ausgeprägt ist. Die weiteren Banden im HMDSO_(fl)-Spektrum besitzen sehr geringe Intensitäten (zur Auswertung eher ungeeignet) und sind unterschiedlichen Streck- und Deformationsschwingungen aus dem Si-(CH₃)₃-Molekülgerüst des HMDSO_(fl) zuzuordnen [44].

Im Spektrum der pp-HMDSO-Beschichtung (Teilbereich B) kann eine Bande der C=O Gruppe (symmetrische Streckschwingung) bei rund 1640 cm⁻¹ identifiziert werden [44, 128], die nur schwach ausgeprägt und in HMDSO_(fl) nicht vorhanden ist. Weiterhin sind drei Deformationsschwingungen, die dem Si-CH_z-Gerüst zuzuordnen sind (z = 1; 2 oder 3), mit verhältnismäßig schwacher Intensität und geringfügigen Überlagerungen zu erkennen. Die schärfste Bande mit starker Intensität ist als Si-(CH₃)_n gekennzeichnet und zeichnet sich im Vergleich unterschiedlicher pp-HMDSO-Schichten durch charakteristische Verschiebungen aus. In Abbildung 61 (Seite 140) wird hierzu ein Beispiel gegeben. Je stärker der Charakter einer SiO_xC_yH_z-Schicht durch die C_yH_z-Bestandteile geprägt wird, desto geringer ist die Wellenzahl, an welcher die Si-(CH₃)_n-Bande detektiert wird [44, 55]. In ähnlicher Weise kann eben dieses Verhalten auch für die Si-O-R₂-Bande beobachtet werden [55]. Im Schichtspektrum ist diese ebenfalls die dominierende Bande mit der allgemein stärksten Intensität. Im Gegensatz zu flüssigem HMDSO ist die Si-O-R₂-Bande im Schichtspektrum durch Überlagerungseffekte der danebenliegenden Banden im niedrigeren Wellenzahlbereich (Si-OH, Si-CH_z, Si-O-Si) geprägt.

Zusammenfassend sind im SiO_xC_yH_z-Schichtspektrum von pp-HMDSO drei charakteristische Banden vorhanden, mit denen die SiO_x- und C_yH_z-Bestandteile nachfolgend beschrieben werden. Mit der Entstehung neuer Molekülstrukturen durch Plasmapolymersation kann die Bande R₁-OH (3700 – 3100 cm⁻¹) als signifikante Änderung zur Auswertung der Spektren mit herangezogen werden. Zur weiteren Auswertung eignen sich insbesondere die Si-(CH₃)_n-Bande bei rund 1260 cm⁻¹ (hohe Intensität, schmale Bandenform und charakteristische Verschiebung) sowie die charakteristische Si-O-R₂-Bande (dominierend) im Fingerprintbereich der Schichtspektren. Da im vorliegenden Fall mit der FTIR-Methode im ATR-Modus keine quantitativen Aussagen möglich sind, wurde nachfolgend zur vergleichenden Auswertung der Spektren unterschiedlicher Schichten die Transmissionsmethode angewendet. Die wichtigsten Auswertungskriterien sind dabei die Intensitäten, die Positionen und das Verhältnis der ausgewählten Banden zueinander. Somit können Aussagen über die Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit der Einstellparameter, unter Berücksichtigung der Schichtdicke (im Wesentlichen durch t_{plasma} vorbestimmt), getroffen werden.

Nachfolgend werden in Abbildung 19 drei FTIR-Transmissionsspektren gezeigt. Hierbei wird Bezug auf die zuvor gewählten Rezepturen genommen, deren Wachstum im vorherigen Abschnitt untersucht wurde. Für einen Vergleich der Spektren wurden hieraus drei Schichten gewählt, deren Dicke nahezu gleich ist (in Abbildung 19 A gekennzeichnet).

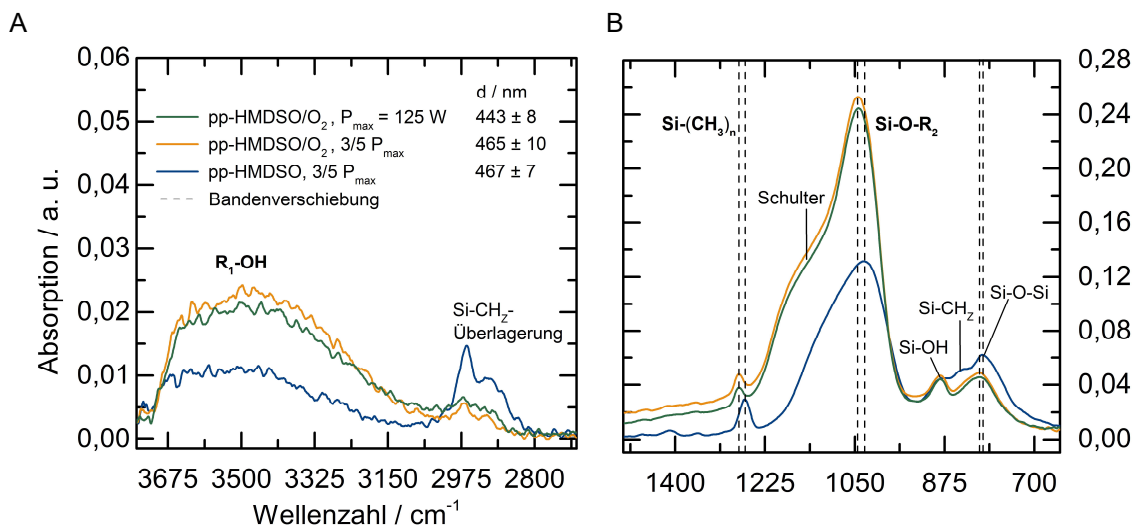


Abbildung 19: IR-Spektren (Transmission) von drei ähnlich dicken pp-Beschichtungen aus dem Modellreaktor, unter Variation der Rezeptur. Zur besseren Darstellung und Zuordnung der Banden sind diese in einem Bereich der höheren Wellenzahlen (A) und im Fingerprintbereich (B) mit angepasster Skalierung von Ordinate und Abszisse aufgeteilt. Hinweise: $t_{\text{Plasma}} = 5$ min (bzw. 7,5 min für pp-HMDSO/O₂, P_{max}), Substrat-(Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

Im Teildiagramm A dominiert in allen drei Spektren wieder die breite R₁-OH-Bande, wobei das Rauschen die Signalqualität leicht vermindert (niedrige Achsenskalierung). Insbesondere durch die O₂-Zugabe (pp-HMDSO/O₂ mit 3/5 P_{max} oder P_{max}) wird die Intensität dieser Bande erhöht. Die zusätzliche Erhöhung auf P_{max} führt zu keiner weiteren signifikanten Änderung dieser Bande. Im Vergleich der beiden HMDSO/O₂-Spektren fällt die Intensität bei der P_{max}-Schicht, auf Grund der rund 5% geringeren Schichtdicke, etwas schwächer aus. Die als Si-CH₂ bezeichneten Bandenüberlagerungen sind für die HMDSO/O₂-Spektren kaum zu identifizieren, da ihre Signalstärke/Intensität im Bereich des Signalrauschens liegt. Im Spektrum der reinen HMDSO-Schicht sind diese Si-CH₂-Banden hingegen deutlich zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass die grundlegende Molekülstruktur von HMDSO zumindest teilweise erhalten bleibt.

Im Teildiagramm B werden die Si-(CH₃)_n-Banden für die beiden HMDSO/O₂-Spektren in Richtung der höheren Wellenzahlen hin verschoben und besitzen eine geringere Fläche unter den Banden, wenn man diese mit dem Spektrum der reinen pp-HMDSO-Beschichtung vergleicht. Im Vergleich zu den vorherigen ATR-Messungen wird die dominierende Si-O-R₂-Bande in allen drei Transmissionsspektren weniger stark von den Banden des niedrigeren Wellenzahlbereiches überlagert. Den Erwartungen entsprechend erhöht sich hierbei durch eine O₂-Zugabe die Fläche unter der Bande und es findet eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen statt. Die zusätzliche Erhöhung der elektrischen Leistung (Spektrum der P_{max}-Rezeptur) bringt auch hier keine signifikanten Änderungen mit sich. Für beide HMDSO/O₂-Spektren ist jeweils eine Schulter auf Seiten der höheren Wellenzahlen zu erkennen.

Zusammenfassend sind die drei ausgewählten, charakteristischen Banden durch Aufnahmen im Transmissionsmodus gut auswertbar. Um den Einfluss der ausgewählten Prozess-Einstellparameter auf den Schichtcharakter zu bewerten, reicht jedoch eine bloße Betrachtung der Spektren

nicht aus. Besonders um das Größenverhältnis $R_1\text{-OH} : \text{Si-O-R}_2 : \text{Si-(CH}_3)_n$ zu bewerten, sind die Flächen unter den Banden (Kurvenintegrale) zu ermitteln. In den zuvor gezeigten Spektren zeichnet sich bereits ab, dass insbesondere die O_2 -Zugabe einen starken Einfluss auf den Schichtcharakter hat. Die Erhöhung der eingekoppelten Leistung hat hingegen einen sehr viel geringeren Einfluss auf die Schichtzusammensetzung und ist insbesondere zur Erhöhung der gemittelten Abscheideraten von Bedeutung, wie im vorherigen Kapitelabschnitt gezeigt wurde.

Nachfolgend werden in Abbildung 20 die relativen Flächen unter den Banden von $\text{Si-(CH}_3)_n$ und Si-O-R_2 für unterschiedliche Schichtdicken ermittelt, um eine mögliche Korrelation zu erarbeiten. Wie schon in den vorherigen Abschnitten, wurden auch hier wieder dieselben Rezepturen und Beschichtungszeiten verwendet.

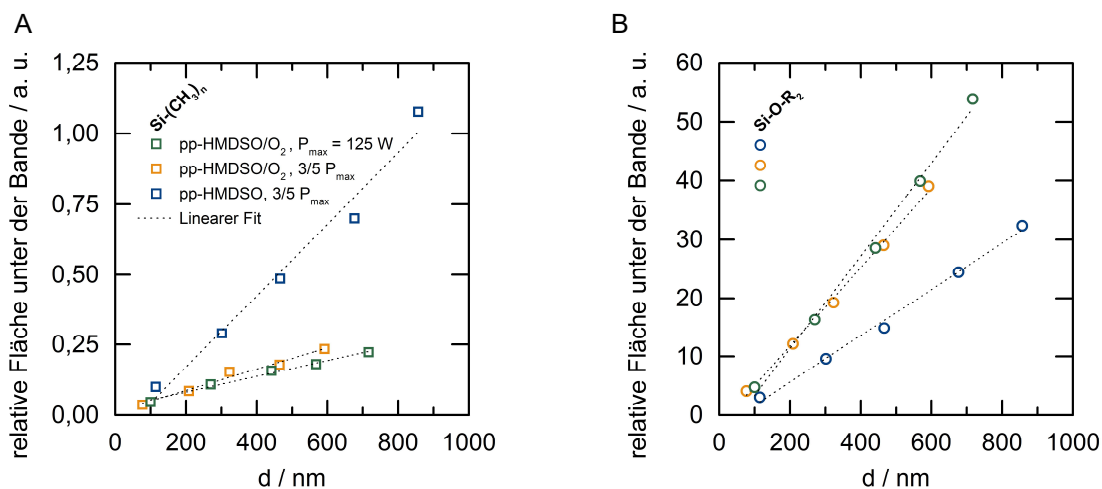


Abbildung 20: Auswertung von FTIR-Spektren (Transmission) der drei pp-Beschichtungstypen aus dem Modellreaktor, unter Variation der Beschichtungszeit t_{plasma} bzw. der resultierenden Schichtdicke d . Es wurden die relativen Flächen (Kurvenintegrale) für die charakteristische $\text{Si-(CH}_3)_n$ -Bande (A) und die Si-O-R_2 -Bande (B) erfasst.

In beiden Diagrammen der Abbildung 20 deuten die Anpassungsgeraden einen linearen Zusammenhang zwischen den Schichtdicken und relativen Flächen unter den jeweiligen Banden (für alle drei Rezepturen) an. Zur weiteren Auswertung der beiden Diagramme sollten die Steigungen der linearen Anpassungsgeraden analysiert werden. Wie schon in der bloßen Betrachtung der Spektren zu erkennen war, hat die O_2 -Zugabe einen stärkeren Einfluss auf die Schichtzusammensetzung, als die Erhöhung der eingekoppelten Leistung. Dies lässt sich aus den relativ ähnlichen Geradensteigungen für die beiden pp-HMDSO/O_2 -Beschichtungen erkennen. Ein weiterer Zusammenhang ist im Vergleich von Abbildung 20 A und B zu erkennen. Dabei korreliert die größte Steigung in A mit der niedrigsten Steigung in B (und umgekehrt). Die konkrete Ableitung hieraus ist, dass der Charakter der reinen pp-HMDSO -Schicht noch sehr stark durch $\text{Si-(CH}_3)_n$ und relativ schwach durch Si-O-R_2 beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu werden die beiden pp-HMDSO/O_2 -Schichten stärker durch die SiO_x -Komponente, als durch die C_7H_2 -Bestandteile, geprägt. Diese Ausprägung ist für die P_{max} -Rezeptur am deutlichsten zu erkennen. Die bisherigen Korrelationen liefern allerdings noch keine Aussage darüber, ob die Schichten mit zunehmenden Dicken ihre Zusammensetzung in Wachstumsrichtung beibehalten. Hierzu bietet sich die Bestimmung der prozentualen relativen Flächenanteile und die Ermittlung der Bandenpositionen zur Beurteilung an (Abbildung 21).

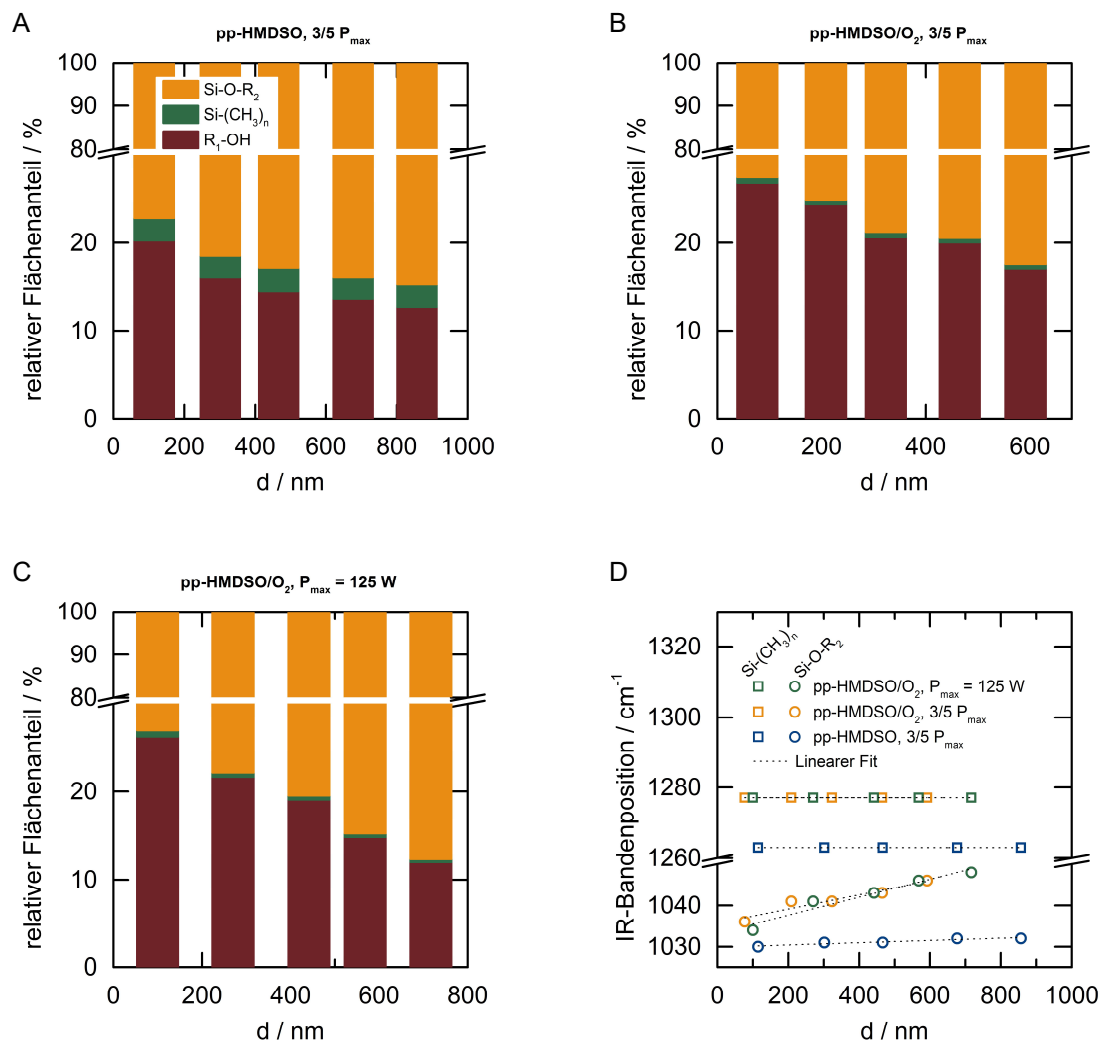


Abbildung 21: Auswertung von FTIR-Spektren (Transmission) der drei pp-Beschichtungstypen aus dem Modellreaktor, unter Variation der Beschichtungszeit t_{Plasma} bzw. der resultierenden Schichtdicke d . Es wurden die prozentualen Anteile der relativen Flächen (Kurvenintegrale) für ausgewählte Banden erfasst (A, B & C). Zudem wurde die Position dieser Banden im Spektrum bestimmt (D). Hinweise: Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

In Abbildung 21 A, B und C werden die relativen Flächenanteile der charakteristischen Banden (in %) von jeweils einem der drei Beschichtungstypen, als Funktion der Schichtdicke, dargestellt. Dabei ist immer Si-O-R₂ als Bande mit dem größten Anteil dominierend. Die Si-(CH₃)_n-Anteile sind innerhalb der einzelnen Diagramme relativ konstant und erreichen im Vergleich der Diagramme ihr Maximum für reine pp-HMDSO-Schicht (ohne O₂-Zugabe) in Abbildung 21 A. Durch die Zugabe von O₂ wird dieser Anteil signifikant erniedrigt (P-Erhöhung wieder ohne weitere Änderung). In Diagramm A, B und C nimmt der Si-O-R₂-Anteil mit steigender Schichtdicke zu, während der R₁-OH-Anteil abnimmt. Die Si-O-R₂-Zunahme (bzw. R₁-OH-Abnahme) ist von A über B nach C mit stärkerer Ausprägung zu erkennen.

In Abbildung 21 D werden ergänzend dazu die Positionen der Si-O-R₂- und Si-(CH₃)_n-Banden als Funktion der Schichtdicken und der drei Rezepturen bestimmt. Die Positionsbestimmung für die breiten R₁-OH-Banden ist bei unterschiedlichen und insbesondere bei geringen Intensitäten häufig zu ungenau, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wurde. Zur Visualisierung von Trends wurden wieder die linearen Anpassungsgeraden verwendet. Innerhalb aller drei

Schichttypen ist die Si-(CH₃)_n-Bandenposition sehr ähnlich bzw. gleich, weshalb an dieser Stelle noch kein Einfluss der Beschichtungsdauer und Schichtdicke auf die chemische Zusammensetzung erkannt werden kann. Durch die O₂-Zugabe kommt es zur signifikanten Verschiebung der Bande hin zu höheren Wellenzahlen (von 1263 cm⁻¹ hin zu 1277 cm⁻¹), wobei die zusätzliche Erhöhung der Leistung (P_{max}-Rezeptur) auch hier wieder keinen Einfluss hat. Die Position der Si-O-R₂-Bande verschiebt sich für alle drei Schichttypen, mit zunehmender Schichtdicke, hin zu höheren Wellenzahlen. Je größer die Steigung der jeweiligen Anpassungsgerade ist, desto stärker ist dieser Effekt ausgeprägt. Für reine pp-HMDSO-Schichten ist lediglich eine sehr geringe Steigung zu erkennen. Deutlich stärker fällt diese Steigung für die beiden pp-HMDSO/O₂-Schichten aus, wobei mit der P_{max}-Rezeptur der Anstieg zusätzlich leicht erhöht wird.

Zusammenfassend wird die chemische Zusammensetzung der SiO_xC_yH_z-Schichten im vorliegenden Fall maßgeblich durch die O₂-Zugabe und in wesentlich geringerem Ausmaß durch die Variation der eingekoppelten Leistung (Einstellparameter) beeinflusst. Neben den verwendeten Prozessgasen ist die eingekoppelte elektrische Leistung als die Einstellgröße zu sehen, von der angenommen wird, dass sie den größten Einfluss auf die Schichtzusammensetzung hat. Weiterhin ist bei den untersuchten Schichten davon auszugehen, dass ihre Zusammensetzung in Wachstumsrichtung nicht durchgängig konstant ist. Dieses Erkenntnis ist insbesondere auf die abnehmenden Flächenanteile der R₁-OH-Bande und zunehmenden Si-O-R₂-Anteile (mit ansteigender Schichtdicke) zurückzuführen, die mit einer Verschiebung der Si-O-R₂-Bande in Richtung der höheren Wellenzahlen einhergehen. Zudem korrelieren damit die zeitliche Abnahme von AR_{mittel} und Zunahme von T_{Substrat}. Ein direkter Zusammenhang konnte aber nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Da die relativen Anteile und die Position der Si-(CH₃)_n-Bande keine signifikanten Änderungen in Wachstumsrichtung aufzeigen, wird angenommen, dass sich der Schichtcharakter in Wachstumsrichtung nur gering ändert. Dennoch wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich um idealisierte Einzelschichten handelt, die im FTIR-Transmissionsmodus untersucht wurden. Die getroffenen Aussagen zur chemischen Zusammensetzung spiegeln also einen Mittelwert wider, der insbesondere bei dickeren Schichten von allen Bereichen des Schichtvolumens (von oberflächen- bis substratnah) beeinflusst wird.

Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Benetzungseigenschaften (Schichtoberflächeneigenschaften) darzustellen, werden nachfolgend in Abbildung 22 exemplarische Schattenbilder zur Tropfenkonturanalyse sowie die ermittelten statischen H₂O-Kontaktwinkel für die drei Schichttypen gezeigt. Die bisherigen Erkenntnisse zu den Ober-/Grenzflächeneigenschaften sind auf REM-Aufnahmen (Abbildung 15) zurückzuführen. Die glatte, leicht wellige Struktur der Schichtoberfläche (pp-HMDSO/O₂-Rezeptur mit P_{max}) lässt die Folgerung zu, dass die Benetzung insbesondere von der chemischen Schichtzusammensetzung und nicht wesentlich von der Oberflächenmorphologie oder nanoskaligen Strukturierung der Beschichtungen beeinflusst wird.

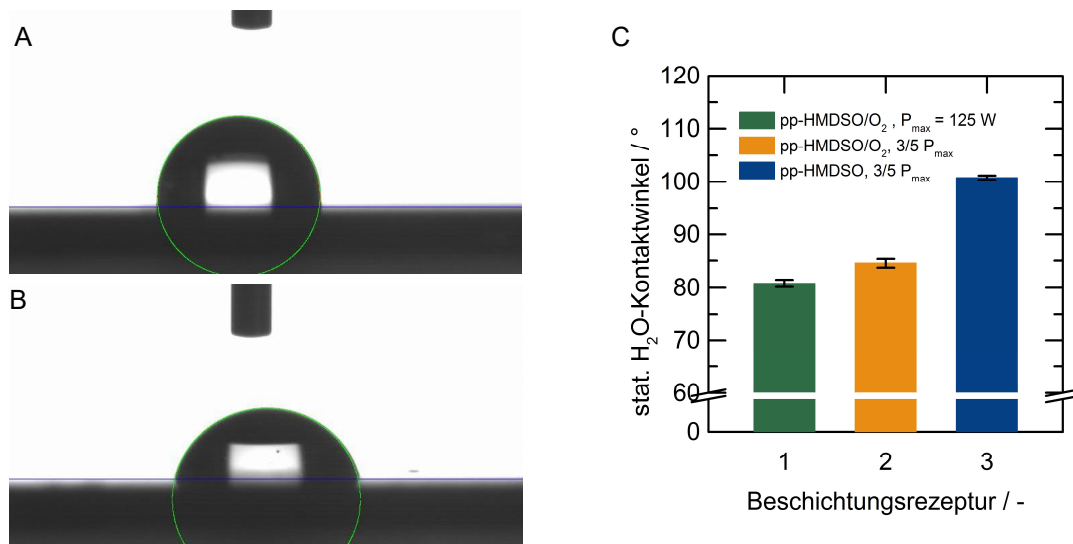


Abbildung 22: H₂O-Tropfenkonturanalyse an einer hydrophoben pp-HMDSO-Schicht mit 3/5 P_{max} (A) und einer nicht-hydrophoben pp-HMDSO/O₂-Schicht mit P_{max} (B), zur Bestimmung der statischen Kontaktwinkel am Dreiphasenpunkt (C). Hinweise: t_{Plasma} = 5 min (bzw. 7,5 min für pp-HMDSO/O₂, P_{max}), Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

In Abbildung 22 A und B ist je ein H₂O-Tropfen (polar) auf einem pp-beschichteten Wafer zu sehen. Anhand dieser Schattenbilder ist bereits zu erkennen, dass die Oberfläche der reinen pp-HMDSO-Schicht in A weniger stark benetzt wird als die Oberfläche der pp-HMDSO/O₂-Schicht mit P_{max} in B. Die Benetzung wird dabei im Wesentlichen durch die Koexistenz polarer (z. B. Si-OH) und eher unpolarer (z. B. Si-C_yH_z) Schichtbestandteile beeinflusst.

In Abbildung 22 C wurden die statischen Kontaktwinkel für alle drei Schichttypen gemessen, wobei die jeweiligen Schichtdicken und die chemische Zusammensetzung bereits in Abbildung 19 dargestellt wurden. Die Messergebnisse zu allen drei Proben besitzen eine hohe Genauigkeit/Reproduzierbarkeit mit einer Abweichung ≤ 1 %. Weiterhin sind alle Proben ohne hydrophile Benetzungseigenschaften (begrenzte Benetzbarkeit). Die reine pp-HMDSO-Schicht (A) zeigt ein hydrophobes Verhalten mit einem statischen Kontaktwinkel von rund 100°. Dieses Benetzungsverhalten ist auf den Erhalt der CH₃-Gruppen bzw. die C_yH_z-Bestandteile zurückzuführen, welche den Charakter dieser SiO_xC_yH_z-Schicht prägen. Die Abscheidung hydrophober Schichten durch Einspeisung von reinem HMDSO und gemäßigter el. Leistung folgt dabei der Erwartungshaltung. Durch den signifikanten Einfluss der O₂-Zugabe auf die Schichtzusammensetzung (konstante elektrische Leistung), wird der Kontaktwinkel auf 85° (rund 15 % niedriger) abgesenkt. Die zusätzliche Erhöhung der eingestellten Leistung auf P_{max}, senkt den mittleren Kontaktwinkel auf 81° weiter ab, was einer Reduzierung um 19% (im Vergleich zur hydrophoben Schicht) entspricht. Die Kontaktwinkel der beiden pp-HMDSO/O₂-Schichten sind dabei < 90°, sodass diese als nicht-hydrophob beschrieben werden.

5.2 Reproduzierbarkeit und Homogenität der Schichtdicke und -zusammensetzung

Um die Reproduzierbarkeit der bisher erarbeiteten Erkenntnisse zu bewerten, wurden am Modellreaktor Reproduktionstests durchgeführt. Neben der Bestimmung der Schichtdicken und Abscheideraten stand insbesondere wieder die chemische Schichtzusammensetzung sowie ihre Auswirkung auf die Benetzbarkeit im Fokus der Untersuchungen. Die durchgeführten Tests die-

nen auch dazu, den Plasmaanlagen- und Messgeräteeinfluss sowie die Auswirkung einer parasitären Elektrodenbeschichtung (definierter Betrachtungszeitraum) auf die Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften zu bewerten.

In weiteren Beschichtungsversuchen wurden unterschiedliche Substrat-/Träger-Geometrien (kleinflächig und großflächig) verwendet. Dabei wird der Frage nachgegangen, wie sich eine gemittelte Abscheiderate verändert, wenn ein größeres Objekt die Arbeitselektrode verdeckt. Anhand großflächiger Substrate kann zudem die Homogenität der Schichtdicke und -zusammensetzung untersucht werden.

Reproduktionstests an kleinflächigen Substraten

Für die Reproduktionstests wurde, wie schon im Kapitel zuvor, das Wafer-Substrat auf dem 2 cm breiten Trägersteg an der Arbeitselektrode (GND gegenüberliegend) beschichtet. In einer 20-fachen Versuchswiederholung (Abbildung 23) wurde damit die reine pp-HMDSO-Schicht, jeweils mit einer Beschichtungsdauer von 5 min, abgeschieden.

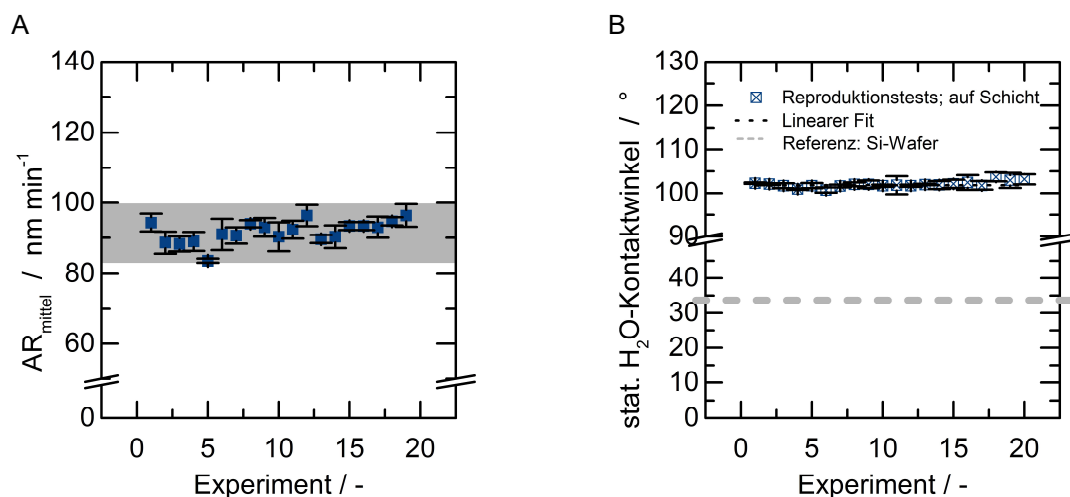


Abbildung 23: 20-fache Versuchswiederholung (Reproduktionstests) zur Bestimmung der gemittelten Abscheideraten (A) und statischer H_2O -Kontaktwinkel (B) der pp-HMDSO-Schichten aus dem Modellreaktor. Hinweise: $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$, Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

Die Abbildung 23 A zeigt, dass innerhalb der Versuchswiederholungen die Schichtdicke bzw. die gemittelte Abscheiderate leicht schwankt. Die Standardabweichung der einzelnen Messpunkte dient dabei als Maßstab für die Genauigkeit der Schichtdickenmessung im Tastschnittverfahren. Zudem spannt die grau hinterlegte Markierung einen Bereich auf, der sich vom Minimum bis zum Maximum aller gemessenen Werte erstreckt. Dieser Bereich beschreibt die hohe Reproduzierbarkeit des gesamten Versuchsablaufs (inkl. Reproduktionseinfluss der Plasmaanlage). Im Verlauf der Versuchswiederholungen ist außerdem kein Einfluss der zunehmend parasitär beschichteten Arbeitselektrode auf die gemittelte Abscheideraten zu erkennen.

In Abbildung 23 B werden die statischen H_2O -Kontaktwinkelmessungen zu diesen Beschichtungen gezeigt. Dabei wird angenommen, dass die Benetzbarkeit eine empfindliche Schichteigenschaft ist und auf Änderungen der chemischen Schichtzusammensetzung reagiert. Als Referenzwert wird an dieser Stelle zudem der Kontaktwinkel auf einem unbeschichteten Si-Wafer mit angegeben. Der experimentell ermittelte Kontaktwinkel von H_2O auf poliertem Si (ca. 34°)

stimmt dabei mit Literaturdaten überein [69, 159]. Die Benetzungswinkel auf den hydrophoben Oberflächen der pp-HMDSO-Beschichtungen können in allen 20 Fällen mit einer sehr hohen Genauigkeit (geringe Standardabweichungen) bestimmt werden. Im Verlauf der 20 Versuchsdurchführungen ist ein konstantes Niveau (linearer Fit) der Kontaktwinkelmesswerte zu erkennen. Die hydrophoben Beschichtungen können also sehr gut reproduzierbar abgeschieden werden, sodass im vorliegenden Fall angenommen werden darf, dass die zunehmend parasitär beschichtete Arbeitselektrode keinen Einfluss auf die Benetzbarkeit nimmt.

Es ist anzunehmen, dass der gleichbleibende Benetzungswinkel (innerhalb der Versuchswiederholungen) die Folge einer konstanten Schichtzusammensetzung ist. Um die Reproduzierbarkeit der chemischen Zusammensetzung bzw. der Schicht-Volumeneigenschaften zu überprüfen, wurden in Abbildung 24 die Positionen und relativen Flächen unter den Banden für $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$ und $\text{Si}-\text{O}-\text{R}_2$ bestimmt.

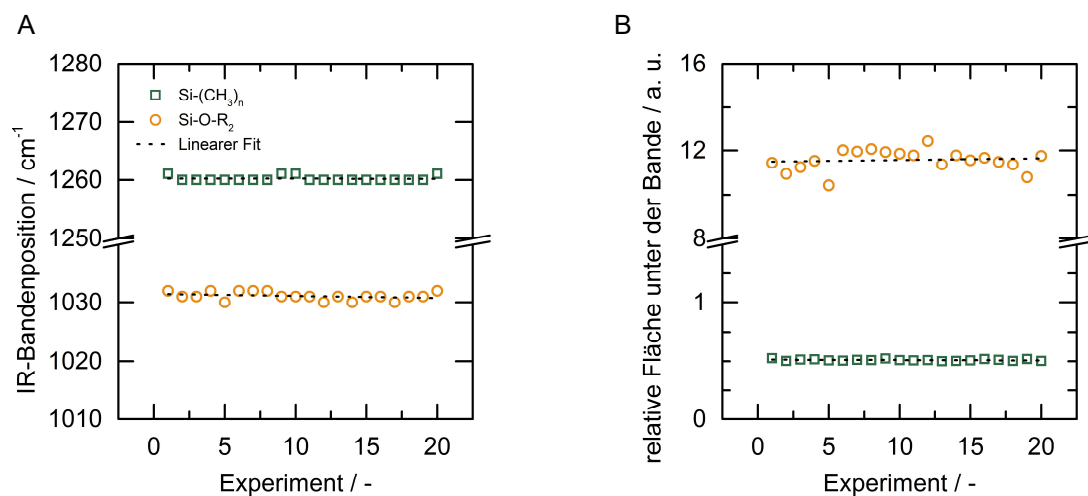


Abbildung 24: Auswertung von FTIR-Spektren (Transmission) der pp-HMDSO-Schicht aus den Reproduktionstests am Modellreaktor. Es wurde die Position ausgewählter Banden im Spektrum bestimmt (A) und die relativen Flächen (Kurvenintegrale) für ausgewählte Banden erfasst (B). Hinweise: $t_{\text{Plasma}} = 5$ min, Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

Die Abbildung 24 zeigt in A, dass sich die Positionen der charakteristischen Banden im Spektrum mit zunehmender Versuchswiederholung nicht verschieben. Weiterhin wird in B dargestellt, dass die relativen Flächen unter der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$ -Bande in allen 20 Fällen nahezu identisch sind. Lediglich die relativen Flächen unter den $\text{Si}-\text{O}-\text{R}_2$ -Banden sind leicht schwankend (wenige Ausreiser), was auf die ebenso leicht schwankenden Schichtdicken zurückzuführen sein könnte. Aber auch in diesem Fall zeigt die Anpassungsgerade einen linearen Verlauf, sodass die vorherige Annahme der konstanten Schichtzusammensetzung bestätigt werden kann.

Zusammenfassend gibt es keine Hinweise darauf, dass sich die gemittelte Abscheiderate, die chemische Zusammensetzung der Schichten sowie die daraus resultierenden Benetzungseigenschaften mit zunehmender Anzahl der Versuchswiederholungen verändern (z. B. durch eine parasitäre Elektrodenbeschichtung). Es wird angenommen, dass die hohe Reproduzierbarkeit dieser Schichteigenschaften das Resultat sehr definierter und reproduzierbarer Abscheidebedingungen im Modellreaktor ist. Neben den Einstellparametern (Leistungseintrag, Prozessdruck etc.) sind hiermit v. a. die Durchströmung/-mischung des Reaktors mit Präkursor- und Prozessgas, aber auch die Ausbreitung des elektrischen Feldes im Reaktor gemeint.

Vergleich mit einem großflächigen Substrat und Schichthomogenität

Die einstellbaren Anlagen- und Prozessparameter sind als Einflussgrößen auf das Schichtwachstum und die Zusammensetzung bereits bekannt. Bisherige Untersuchungen geben allerdings noch keine Auskunft darüber, inwieweit die vorgestellten Erkenntnisse auch auf größere Substrate/Träger übertragbar sind. Größere Substrate/Träger verdecken einen größeren Teil der Arbeitselektrode und könnten somit die Abscheidebedingungen im E-Feld beeinflussen. Das verwendete FR4-Leiterplattenmaterial wirkt dabei als 2 mm starkes Dielektrikum an der Arbeitselektrode.

In zwei Versuchsreihen wurden zum einen die bislang verwendeten Stegträger (Abbildung 25 A) und zum anderen deutlich größere Scheibenträger (Abbildung 25 B) für die Beschichtung von 20 mm · 20 mm großen Wafer-Substraten verwendet. In jeder Versuchsreihe wurde je dreimal dieselbe Rezeptur bzw. derselbe Versuchsablauf zur Beschichtung angewendet. Die Träger waren dabei mittig auf der Arbeitselektrode (GND gegenüberliegend) und das Substrat mittig auf den Trägern positioniert.

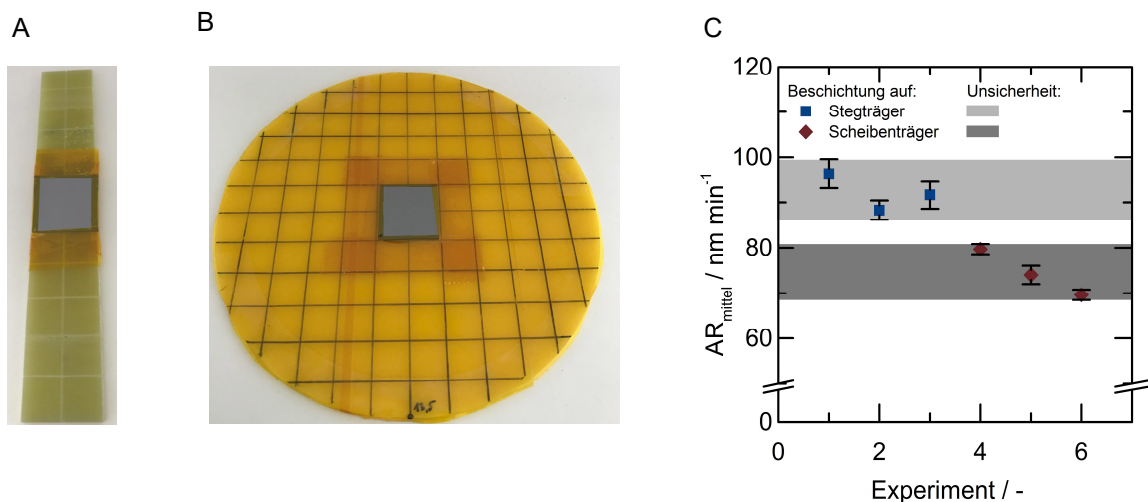


Abbildung 25: Stegträger (A) und Scheibenträger (B), jeweils mit Wafer-Substrat zur Beschichtung und Ermittlung der Abscheideraten AR_{mittel} (C). Die Versuchswiederholungen dienen zur Visualisierung der Reproduktions- bzw. Unsicherheitsbereiche. Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5$ min, Substrat(-träger) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

In Abbildung 25 C werden die ermittelten Wachstumsraten der abgeschiedenen Schichten dargestellt. Die drei gemittelten Abscheideraten auf dem Stegträger wurden aus der 20-fachen Versuchsdurchführung entnommen (Minimum, Maximum und Mittelwert der 20 Ergebnisse). Weiterhin spannen die grau hinterlegten Markierungen jeweils einen Raum von minimaler bis maximaler AR_{mittel} auf, der in beiden Fällen bei etwas über 10 nm min^{-1} liegt (Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung). Zusätzlich geben die Fehlerbalken wieder einen Hinweis auf die hohe Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung. Die in Graustufen markierten Bereiche zeigen, dass die Werte von AR_{mittel} auf dem Scheibenträger signifikant niedriger sind als auf dem Stegträger.

Hieraus wird abgeleitet, dass die gemittelte Abscheiderate am Betrachtungsort umso geringer ist, je größer der abgedeckte Bereich der Arbeitselektrode ist. Unter Konstanthaltung aller anderen Anlagen- und Prozessparameter und unter der Annahme einer konstanten Präkursor-

Durchmischung/-strömung kann hierzu eine Hypothese aufgestellt werden, nach der die Änderung der elektrostatischen Bedingungen am Abscheideort eine signifikante Auswirkung auf die untersuchten Abscheiderate hat. Zur Validierung dieser Hypothese werden computergestützte elektrostatische Simulationen vorgeschlagen, anhand deren die Verläufe der elektrischen Feldlinien dargestellt werden können.

In den bisherigen experimentellen Untersuchungen wurde das 20 mm · 20 mm Wafer-Substrat mittig auf dem Scheibenträger positioniert. Somit ist in allen Richtungen rund 50 mm Abstand zum Übergang von Arbeitselektrode auf den Träger. Es stellt sich die Frage, ob die verringerte Abscheiderate auch an den Randbereichen des Scheibenträgers beobachtet wird. Hierzu ist die Homogenität der Schichtdicke und -zusammensetzung an der großflächigen Betrachtungsebene zu untersuchen. Zur Klärung dieser Frage wurde ein 4-Zoll-Wafer beschichtet, der in Abbildung 26 A dargestellt ist. Unterschiede der Schichtdicke sind dabei an den Interferenzfarben der Beschichtung auf dem Wafer optisch sichtbar.

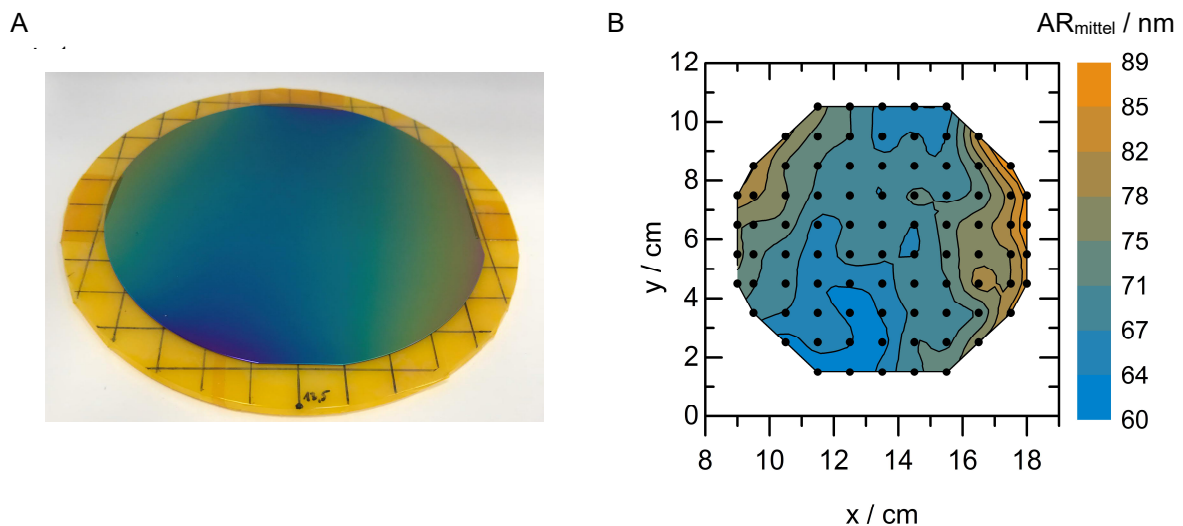


Abbildung 26: Scheibenförmiger Substratträger mit beschichtetem 4-Zoll-Wafer (A) aus dem Modellreaktor und Bestimmung der lokalen Abscheideraten durch das Tastschnittverfahren (B). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$, Substrat(-Trägerscheibe) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

Zur zweidimensionalen Ortsbeschreibung des Wafers wird ein kartesisches Koordinatensystem (Einschubrichtung x und invertierte Strömungsrichtung y) verwendet. Eine zusätzliche Orientierungshilfe wird in Abbildung 59 (Seite 137) gegeben. Für die Ermittlung der Abscheideraten auf dem Wafer wurde lokal das Tastschnittverfahren (durch schwarze Messpunkte in der Abbildung 26 B markiert) angewendet. Zwischen den entsprechenden Messpunkten wurden die AR_{mittel} -Werte interpoliert.

Insgesamt ergeben sich erhebliche Unterschiede der lokalen Abscheideraten in einem Bereich von 60 nm min^{-1} bis 90 nm min^{-1} . Dabei werden zwei (bzw. drei) Bereiche identifiziert. Im Bereich 1 (mittig vertikal verlaufend) liegen die Werte von AR_{mittel} zwischen 60 nm min^{-1} und 75 nm min^{-1} . Im zweiten Bereich (beidseitig vertikal verlaufend) sind die Abscheideraten ähnlich hoch wie auf dem Stegräger. Die AR_{mittel} -Werte liegen hierbei zwischen 75 nm min^{-1} und 90 nm min^{-1} . Die verringerte Abscheiderate (mittig auf dem Wafer) wurde also an den Randbereichen des Scheibenträgers nicht beobachtet, da sich ein vertikaler Verlauf der Schichtdickeninhomogenität ergibt.

Hieraus wird gefolgert, dass die Isolation der Arbeitselektrode (durch Trägermaterial) die Ausbreitung des E-Feldes beeinflusst. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung des Präkursors in der Beschichtungskammer können entsprechend der beiden identifizierten Schichtbildungsbereiche zwei Hypothesen aufgestellt werden. In den Randbereichen (Bereich 1) wird angenommen, dass sich die elektrostatischen Bedingungen nur geringfügig ändern. Im Bereich 2 ist der Abstand zur freien Arbeitselektrodenfläche am größten. Somit ist hier auch der Effekt, welcher durch die Abdeckung hervorgerufen wird, am stärksten ausgeprägt.

In Kapitel 5.1 wurde gezeigt, dass sich die chemische Zusammensetzung einer Schicht ändern kann, falls die Beschichtungsdauer und somit die Abscheiderate variiert. Nachfolgend wird untersucht, ob die Schichtdickenungleichmäßigkeiten (unterschiedliche Wachstumsraten) auf dem 4-Zoll-Wafer auch die chemische Zusammensetzung der Schichten beeinflusst. Zur chemischen Kartierung wurden die FTIR-Spektren von Transmissionsmessungen ausgewertet (Abbildung 27 B, C und D).

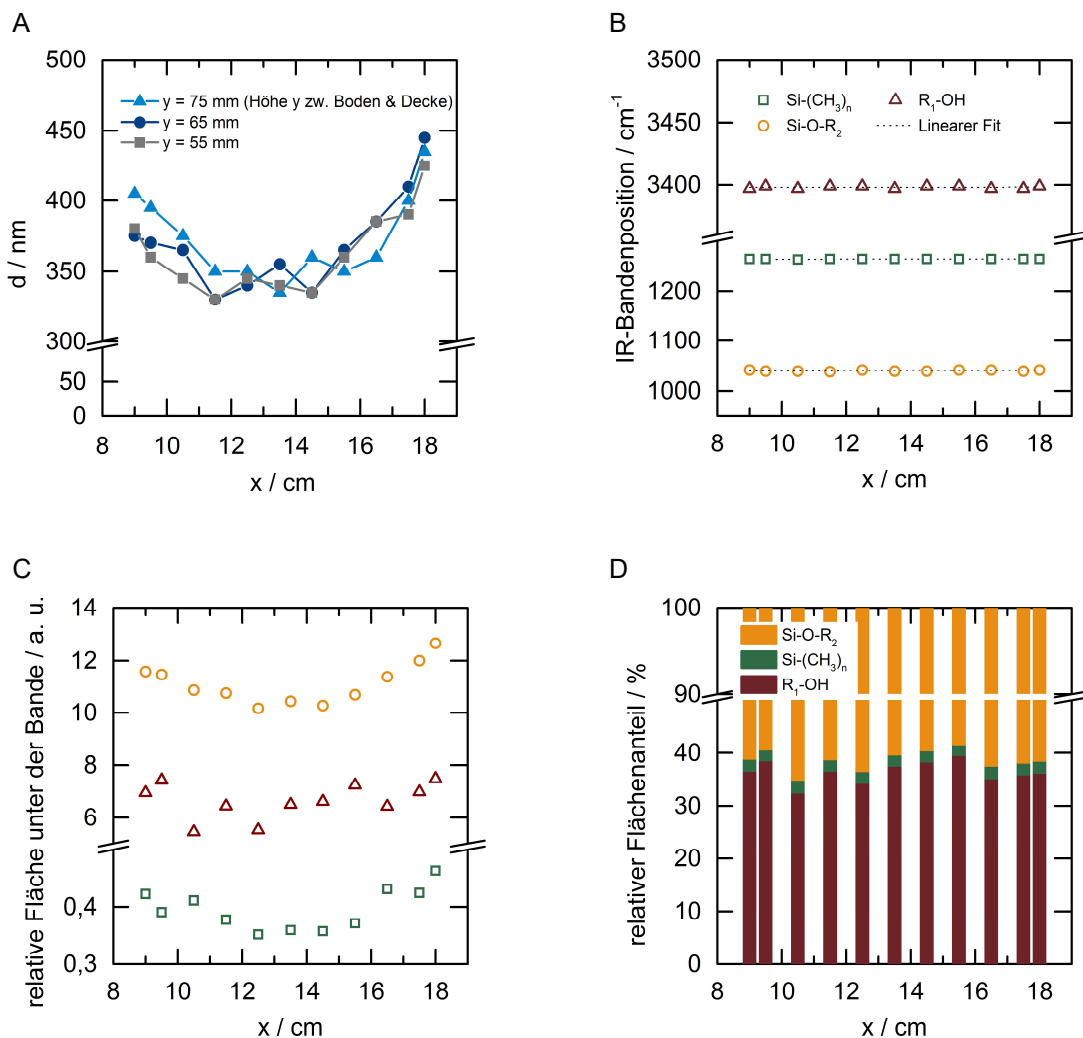


Abbildung 27: Lokale Schichtdicken (A) am scheibenförmigen Substratträger mit beschichtetem 4-Zoll-Wafer aus dem Modellreaktor. Damit verbunden ist die ortsgenaue Auswertung von FTIR-Spektren (Transmission) der Beschichtung an den entsprechenden Stellen (Substrat-Einschubrichtung x und Substrathöhe bzw. Höhe zwischen Reaktorboden und -decke $y = 75 \text{ mm}$). Es wurden die Positionen (B), die relativen Flächen bzw. Kurvenintegrale (C) und die prozentualen Anteile der relativen Flächen (D) für ausgewählte Banden im Spektrum bestimmt (D). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$, Substrat(-Trägerscheibe) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

In Abbildung 27 A wurden die lokalen Schichtdicken auf dem 4-Zoll-Wafer als Funktion der Einschubrichtung x dargestellt, um eine direkte Gegenüberstellung mit der chemischen Kartierung zu ermöglichen. Zur Auswertung der IR-Spektren wurde für $y = 75$ mm gewählt. Die invertierte Strömungsrichtung y kann auch als Höhe zwischen Reaktorboden und -decke beschrieben werden. Der vorherigen Abbildung 26 entsprechend, sind die Schichtdicken im mittigen Bereich des Wafers deutlich niedriger als zu den Randbereichen hin.

In Abbildung 27 B bis D werden die Ergebnisse zur Auswertung der IR-Spektren dargestellt. Zunächst wird in B die Position der drei charakteristischen Banden im Spektrum als Funktion von x dargestellt. Für alle drei Schwingungsbanden ergibt sich jeweils ein konstanter Wert, sodass die linearen Anpassungsgeraden keine Steigungen besitzen. Die Bestimmung der relativen Flächen unter den Banden zeigt in jedem Fall einen tendenziell sehr ähnlichen Kurvenverlauf, der sich am Verhalten der Schichtdicken orientiert. Es erreichen also die Flächenwerte der Banden ihr Minimum mittig am Wafer, wo auch die Schichtdicken am geringsten sind. Zu den seitlichen Randbereichen hin steigen die Werte wieder an. In Abbildung 27 D werden die relativen Flächenanteile der jeweiligen Banden als Funktion von x dargestellt. Der größte Anteil wird dabei von den Si-O-R_2 -Banden und der kleinste von den $\text{Si-(CH}_3)_n$ -Banden eingenommen. Die Flächen unter den $\text{R}_1\text{-OH}$ -Banden nehmen ebenfalls einen relativ großen Anteil (≥ 35 %) ein. Bei Verwendung des Stegträgers lag dieser Anteil bei rund 15 % (Abbildung 21 A). Der Schwankungsbereich zwischen $\text{R}_1\text{-OH} : \text{Si-O-R}_2$ liegt bei rund 5%. Tendenziell ist für alle x -Positionen ein konstantes Verhältnis der Flächenanteile zueinander zu erkennen. Das bedeutet, dass die chemische Schichtzusammensetzung in x -Richtung gleich ist. Die konstanten Positionen der IR-Banden (ohne charakteristische Verschiebung) in B sind ein weiterer Hinweis, der zu dieser Erkenntnis führt.

In Folge der lokal unterschiedlichen Schichtdicken/Wachstumsraten auf dem Wafer wurden keine signifikanten Unterschiede in der Schichtzusammensetzung erkannt. Mit anderen Worten beeinflusst die Substratgröße/-geometrie hauptsächlich das Wachstum und nicht die Zusammensetzung der Schichten. Im vorliegenden Fall (4-Zoll-Wafer auf Scheibe) ist ein räumlich konstanter Anstieg der Substrattemperatur anzunehmen.

5.3 Einfluss von Substratgeometrie und -position im Modellreaktor

Nachfolgende Untersuchungen fokussieren sich auf die Substratgeometrie und -position, da diese als wichtige Faktoren für das Schichtwachstum identifiziert wurden. Bisherige Annahmen gehen dabei von einem Substrateinfluss auf die Ausbreitung des E-Feldes aus, weshalb die Erkenntnisse der experimentellen Untersuchungen nachfolgend auch mit elektrostatischen Simulationen verknüpft werden. In diesem Schritt wird zudem die Auswirkung unterschiedlicher Elektrodenkonfigurationen auf die Schichtbildung untersucht. Die Verwendung einer aktiven Arbeitselektrode (AE) mit gegenüberliegender GND-Elektrode (Setup 1: AE/GND) hat zum Ziel, die Substratbeschichtung in einem linear gerichteten E-Feld zu beschreiben. Der Modellreaktoraufbau mit zwei aktiven Arbeitselektroden (Setup 2: AE1 & AE2) soll einen Vergleich mit dem konventionellen Setup ermöglichen und für eine grundlegende Evaluation in Hinblick auf den industriellen Fertigungsreaktor genutzt werden. In Setup 2 ist also die AE-Fläche doppelt so groß wie in Setup 1.

Die schrittweise Anpassung des Beschichtungssetups im Modellreaktor dient zur Annäherung an die Beschichtungsbedingungen im Reaktorkonzept für die industrielle Fertigung. Die bisherigen Erkenntnisse wurden auf der Basis erarbeitet, dass ein flaches Substrat auf einem Träger

an der Arbeitselektrode beschichtet wird. Die Substrate/Träger konnten somit immer nur einseitig beschichtet werden.

5.3.1 Beschichtung flacher und dreidimensionaler Substrate in Abhängigkeit der Elektrodenkonfiguration

Als Ausgangsbasis der nachfolgenden Untersuchungen wurden wieder die Stegträger (20 mm · 20 mm Si-Wafer-Substrat mittig auf dem Steg) verwendet, um einen Bezug zu den bisherigen Erkenntnissen zu ermöglichen. Durch eine Positionierung der Träger an den Elektroden (einseitige Beschichtung) und im Raum dazwischen (beidseitige Beschichtung), soll die Substratbeschichtung als Funktion der Substratposition im 3D-Beschichtungsraum evaluiert werden. Zusätzliche Erhöhungen der 2 mm Trägerdicke dienen dabei zur Nachahmung von 3D-Bauteilen (Widerstände, Kondensatoren etc.) auf einer Leiterplatte. Dabei wird das Ziel verfolgt, die 3D-Beschichtbarkeit zu beschreiben und zu bewerten.

Beschichtung von Substraten (auf Trägern unterschiedlicher Dicke) an den Elektroden

Das Piktogramm in Abbildung 28 dient zur Beschreibung der verwendeten Elektrodenkonfiguration, der Geometrie und Position des Substratträgers sowie der Substratposition (links- oder rechtsseitig auf dem Träger) innerhalb der Versuchsreihen und kann auch für nachfolgende Diagramme herangezogen werden.

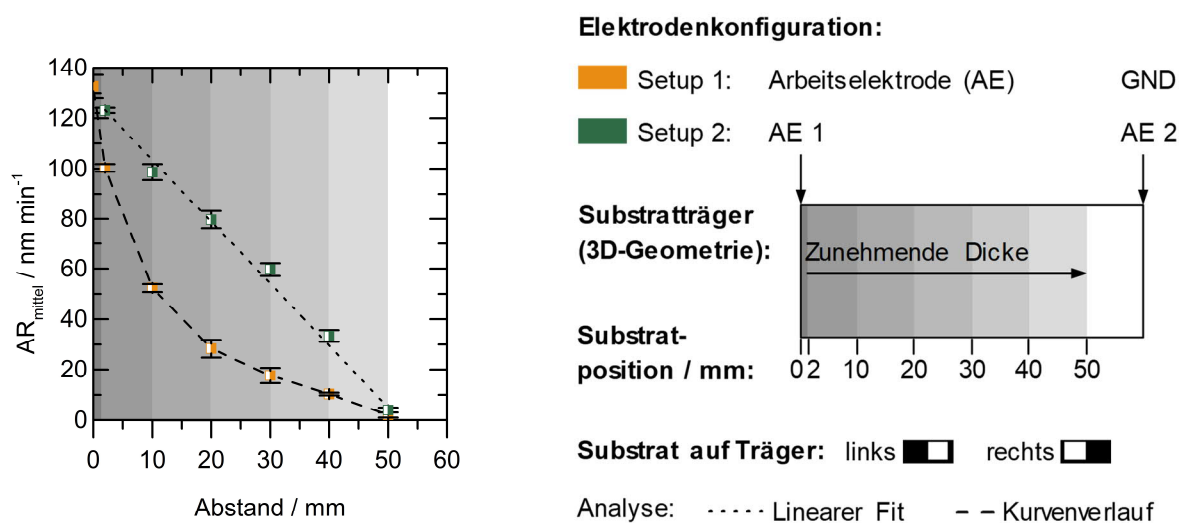


Abbildung 28: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen mit unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen (Setup 1 & 2, siehe Legende). Das Wafer-Substrat (20 mm · 20 mm) war auf einem Substratträger (Steg) befestigt, dessen Dicke zwischen den Einzelversuchen durch zusätzliches Trägermaterial erhöht wurde. AR_{mittel} wurde als Funktion der Substratposition bestimmt (Änderung des Abstandes zu den Elektroden durch das Trägermaterial). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5$ min, Stegträger mittig auf Arbeitselektrode.

Das Diagramm in Abbildung 28 vergleicht die Abscheideraten für Setup 1 und 2. In beiden Versuchsreihen waren die Träger an einer Arbeitselektrode montiert (einseitige Beschichtung). Ihre Dicke wurde schrittweise erhöht, sodass sich der Abstand bzw. die Spaltbreite zur gegenüberliegenden Elektrodenfläche reduzierte. Die Reduzierung dieser Spaltbreite geht mit einem zunehmenden Abstand zur Arbeitselektrode, an dem das Substrat montiert ist, einher. In beiden Fällen (Setup 1 und 2) sinken die ermittelten Abscheideraten mit geringer werdenden Spaltbreiten. Demnach ergibt sich die höchste Abscheiderate direkt auf der Arbeitselektrode (ohne

zusätzliches Trägermaterial). Mit Setup 1 (AE/GND) wird ein kurvenförmiger Abfall der Abscheiderate mit zunehmendem Abstand zu AE beobachtet. Mit Setup 2 kennzeichnet die Anpassungsgerade einen linearen Abfall von AR_{mittel} . Im Allgemeinen werden durch die doppelte Fläche der Arbeitselektrode auch höhere Abscheideraten erzielt.

Anhand der Beobachtungen ergibt sich eine Interpretationskette. Zunächst entstehen die freien Ladungsträger (Elektronen) an der/den Arbeitselektrode(n), weshalb hier auch der bevorzugte Ort zur Entstehung der schichtbildenden Spezies ist. Dabei wird erwartet, dass es sich um sehr kurzlebige Spezies handelt, was die starke Abscheidung in Elektrodennähe begünstigt. Wenn die notwendige Bindungsenergie beim Zusammenstoß mehrerer Teilchen überschritten wird, kommt es zur Reaktion der Spezies untereinander oder zur Reaktion der Teilchen mit größeren Partikeln bzw. Oberflächen (Substrat, Elektrode etc.). Durch zwei gegenüberliegende Arbeitselektroden (Setup 2) ergibt sich ein linearer Verlauf der Abscheideraten auf Grund erwarteter Überlagerungs-/ Symmetrieeffekte im E-Feld. Dabei ist die sinkende Abscheiderate direkt proportional zur Reduzierung der Spaltbreite (zwischen Substrat und AE 2). Hierzu wird eine Hypothese aufgestellt. Mit geringer werdender Spaltbreite sinkt in den Betrachtungsräumen die absolute Anzahl der vorhandenen HMDSO-Moleküle und somit auch die Anzahl der schichtbildenden Teilchen/Spezies.

Die Annahme, dass mit zunehmendem Abstand zur Arbeitselektrode die Anzahl freier Ladungsträger in dem Ausmaß sinkt, dass es sich auf die Abscheiderate derart signifikant auswirkt, ist eher auszuschließen. Im Allgemeinen ist jedoch der Zusammenstoß von Elektronen mit HMDSO-Molekülen (Energieübertragung) in Arbeitselektrodennähe am wahrscheinlichsten.

Für tiefergehende Untersuchungen stellt sich folglich die Frage nach dem Abscheideverhalten, wenn das Substrat an der GND-Elektrode fixiert ist und die Trägerdicke in Richtung AE zunimmt (Spaltbreite zwischen AE und Substrat wird reduziert). Dazu wird in Abbildung 29 wieder eine kurze Legende mit Details zur entsprechenden Versuchsdurchführung angegeben. Zudem sind im Diagramm die wichtigsten Beobachtungen alphabetisch markiert.

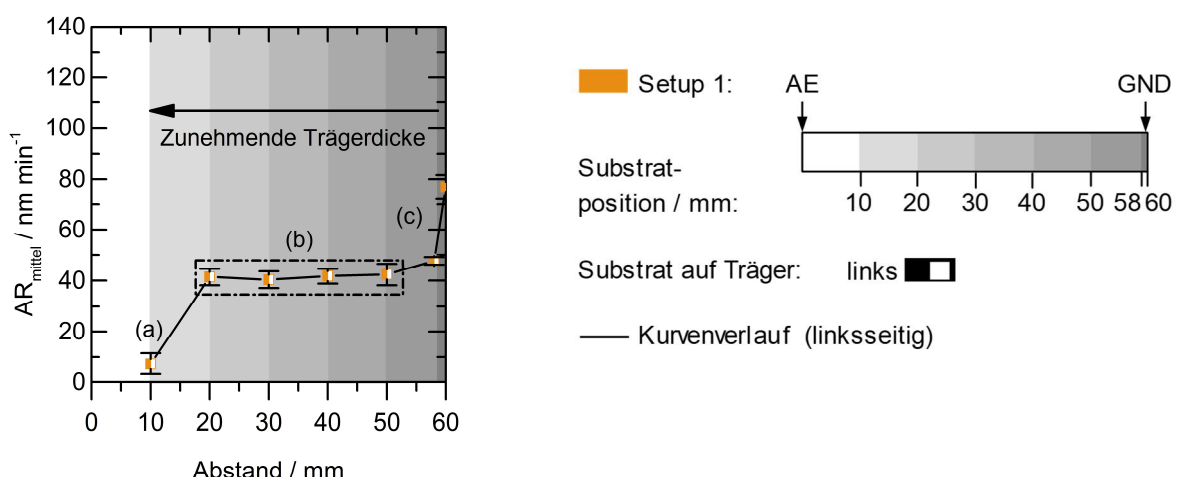


Abbildung 29: Gemittelte Abscheideraten aus einer Versuchsreihe mit konstanter Elektrodenkonfiguration (Setup 1, siehe Legende). Das Wafer-Substrat (20 mm · 20 mm) war auf einem Substratträger (Steg) befestigt, dessen Dicke zwischen den Einzelversuchen durch zusätzliches Trägermaterial erhöht wurde. AR_{mittel} wurde als Funktion der Substratposition bestimmt (Änderung des Abstandes zu den Elektroden durch das Trägermaterial). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$, Stegträger mittig auf GND-Elektrode.

Hierbei kennzeichnet (a) die geringste und kaum messbare Abscheiderate bei einer geringen Spaltbreite von 10 mm zwischen AE und Substrat. Diese Beobachtung bekräftigt die zuvor aufgestellte Hypothese, dass in einem kleinen Spalt nur eine geringe Anzahl an HMDSO-Molekülen für die Schichtbildung zur Verfügung steht. In (a) ist dieser Spalt direkt an der Arbeitselektrode, weshalb an dieser Stelle mit einer erhöhten Elektronendichte zu rechnen ist. Markierung (b) weist auf ein konstantes Niveau von rund 40 nm min^{-1} im Bereich 20 mm bis 50 mm hin. Mit rund 80 nm min^{-1} wird die höchste Abscheiderate direkt auf der GND-Elektrode (ohne Träger) gemessen. Dieser Wert fällt auf unter 50 nm min^{-1} , sobald das Wafer-Substrat auf dem 2 mm starken FR4-Trägermaterial an der GND-Elektrode montiert wird. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits in Abbildung 28 beobachtet werden, wobei die höchste Abscheiderate (130 nm min^{-1}) direkt an der Arbeitselektrode gemessen wurde und sich der Wert auf 100 nm min^{-1} durch den Träger reduziert hat.

Anhand der zusätzlichen Beobachtungen kann die Interpretationskette fortgesetzt werden. Dabei wird angenommen, dass die Elektronen nicht auf direktem Weg abfließen und an der 3D-Geometrie des Substratträgers abgelenkt werden. Am Träger bzw. Leiterplattenmaterial ergibt sich ein Abschattungseffekt, von dem eine Auswirkung auf die Ausbreitung des E-Feldes erwartet wird. Dieser Abschattungseffekt, der Entstehungsort schichtbildender Spezies sowie die Anzahl der HMDSO-Moleküle in einem Betrachtungsvolumen sind Faktoren, die zusammen betrachtet werden müssen, um ein tiefergehendes Verständnis für das Schichtwachstum zu erlangen.

Beschichtung von Substraten zwischen den Elektroden

Durch die Verschiebung der dünnen Substratträger (ohne zusätzliches Trägermaterial) zwischen den Elektroden sollen weitere Erkenntnisse gewonnen und Verknüpfungen mit den vorherigen Versuchsergebnissen ermöglicht werden. So wird beispielsweise überprüft, ob das konstante Niveau aus Markierung (b) wieder erreicht wird. In Abbildung 30 werden zwei Diagramme gegenübergestellt, in denen das Wafer-Substrat auf beiden Seiten am Stegträger montiert war (beidseitige Beschichtung). In diesen zwei Diagrammen werden die AR_{mittel} -Werte aus zwei Versuchsreihen mit unterschiedlicher Elektrodenkonfiguration (AE/GND-Setup in A und AE/AE-Setup in B) gezeigt. Weitere Details dazu sind der Legende zu entnehmen.

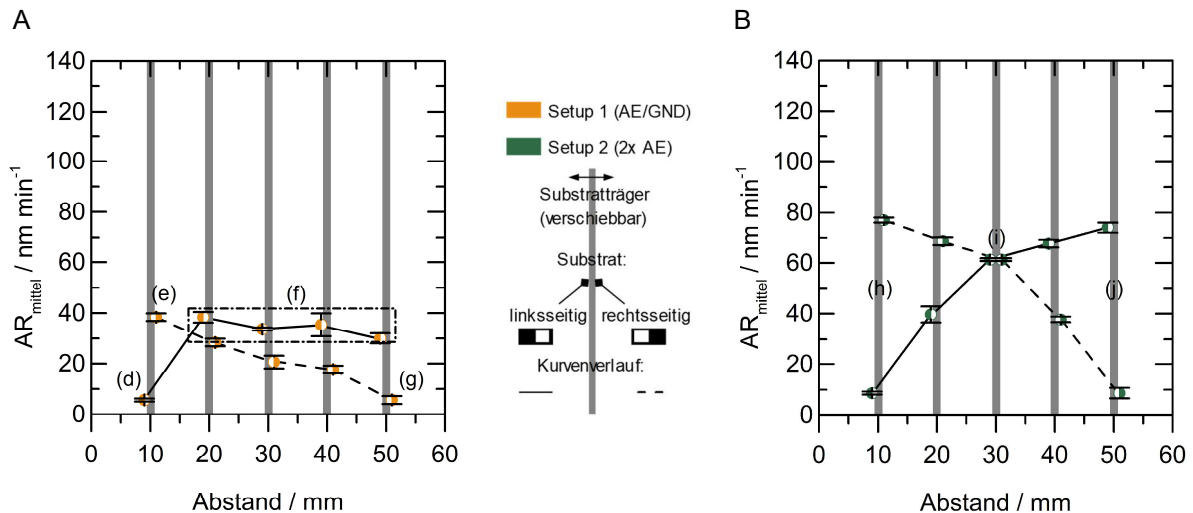


Abbildung 30: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen (A & B) mit unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen (Setup 1 in A & Setup 2 in B; siehe Legende). Das Wafer-Substrat (20 mm · 20 mm) war auf einem Substratträger (Steg) befestigt, dessen Position (Abstand zu den Elektroden) zwischen den Einzelversuchen variiert wurde. AR_{mittel} wurde als Funktion der Substratposition bestimmt (Änderung des Abstandes zu den Elektroden durch Verschiebung des Stegträgers). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$.

Alle Markierungen außer (i) zeigen, dass die Substrate linksseitig am Träger anders beschichtet werden als rechtsseitig. Zudem wird auch hier wieder in allen Fällen (Markierung (d), (g), (h) und (j)) beobachtet, dass die Abscheideraten bei einer Spaltbreite von 10 mm zwischen einer der Elektroden und dem Substrat ihren geringsten Wert einnehmen.

In Abbildung 30 A (AE/GND-Setup) weist die Markierung (f) wieder auf ein konstantes Niveau bei 40 nm min^{-1} hin, welches auch schon in Abbildung 29 mit (b) markiert wurde. In beiden Fällen ist das Substrat (linksseitig am Träger) zur Arbeitselektrode hin ausgerichtet. Rechtsseitig am Träger sinken die Abscheiderate von (e) nach (g) bzw. mit zunehmendem Abstand zur Arbeitselektrode. Auch dieses Verhalten wurde bereits in Abbildung 28 in ähnlicher Weise beobachtet.

In Abbildung 30 B (AE/AE-Setup) wird ein sehr symmetrisches Verhalten beobachtet. Befindet sich der Träger mittig im Reaktor (Markierung (i)), so wird beidseitig eine Abscheiderate von leicht über 60 nm min^{-1} erreicht. In (h) und (j) wird jeweils die maximale Differenz von rund 70 nm min^{-1} zwischen links- und rechtsseitiger Beschichtung markiert. Die AR_{mittel} -Werte sinken dabei mit abnehmender Spaltbreite (zwischen Substrat und AE1 oder AE2) stetig ab.

Durch die Analogie zu den Ergebnissen der vorherigen Versuchsreihen konnten die zuvor aufgestellten Hypothesen sowie die damit verbundene Interpretationskette weiter bekräftigt werden. Im Fertigungsreaktor ist das Substrat mittig zwischen den Segmenten einer Arbeitselektrode zu positionieren. Dieser Anwendungsfall wurde mit einem Beschichtungsversuch im Modellreaktor nachgestellt (Markierung (i)). Da sich aber auf einem realen Leiterplattensubstrat mit Bauteilen (Widerstände, Kondensatoren etc.) lokal geometrische Erhöhungen ergeben, wurden auch hierzu entsprechende Versuchsaufbauten im Modellreaktor nachgestellt. In Abbildung 31 B (AE/AE-Setup) werden die Ergebnisse dieser Beschichtungsversuche dargestellt und mit den Beschichtungsergebnissen des AE/GND-Setups verglichen, welche in Abbildung 31 A zu sehen sind.

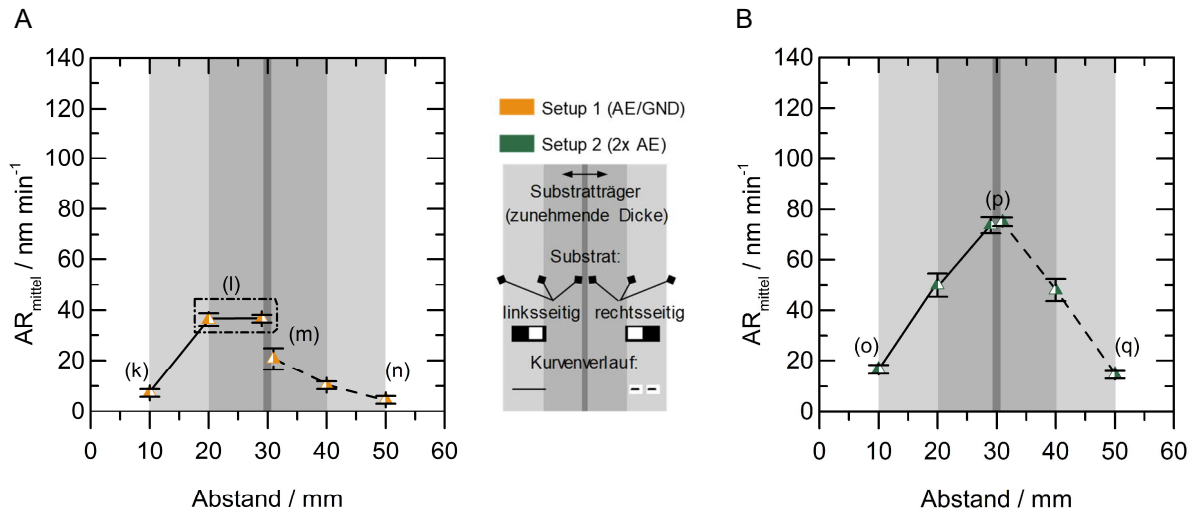
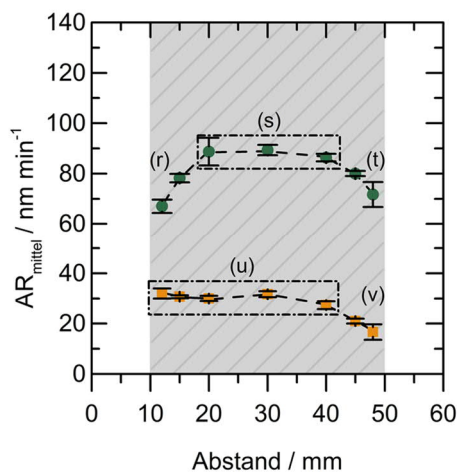


Abbildung 31: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen (A & B) mit unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen (Setup 1 in A & Setup 2 in B; siehe Legende). Das Wafer-Substrat ($20 \text{ mm} \cdot 20 \text{ mm}$) war auf einem Substratträger (Steg) befestigt, dessen Dicke zwischen den Einzelversuchen durch zusätzliches Trägermaterial erhöht wurde. AR_{mittel} wurde als Funktion der Substratposition bestimmt (Änderung des Abstandes zu den Elektroden durch das Trägermaterial). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$, Stegträger mittig zwischen den Elektroden.

In der Abbildung 31 sind die höchsten Abscheideraten mit (l) und (p) markiert. Im konventionellen AE/GND-Setup wird durch die Markierung (l) auch wieder auf das konstante Niveau von rund 40 nm min^{-1} hingewiesen. Auf der anderen Seite des Trägermaterials (rechtsseitig) ergibt sich wieder das Bild der sinkenden Abscheideraten von Markierung (m) nach (n). Die niedrigsten Abscheideraten resultieren wieder durch die minimale Spaltbreite, in der ein Mangel an reaktiven HMDSO-Spezies vermutet wird. Dabei ist die Abscheiderate auf dem Wafer, welcher der Arbeitselektrode zugewendet ist (Markierung (k) und linksseitig am Träger), nur geringfügig höher als auf dem Wafer-Substrat, welches der GND-Elektrode gegenüberliegt (Markierung (n) und rechtsseitig am Träger).

In Abbildung 31 B wird ein ähnlich symmetrischer Verlauf wie in Abbildung 30 B beobachtet, wobei die Abscheideraten insbesondere im Punkt (p) etwas höher liegen als in der vorherigen Versuchsreihe mit Markierung (l). Die absoluten AR_{mittel} -Werte liegen dennoch im Bereich der Versuchsreproduzierbarkeit, welche im Kapitel 5.2 untersucht wurde. Vielmehr ist der prinzipielle Verlauf der Abscheideraten von Interesse. Durch die geringer werdenden Spaltbreiten zwischen Substrat und einer der beiden Arbeitselektroden sinken auch hier die Abscheideraten wieder linear ab, was im Einklang mit den vorherigen Versuchsergebnissen steht und die zuvor aufgestellten Hypothesen stützt. Für geringe Spaltbreiten (10 mm) markieren die Punkte (o) und (q) Abscheideraten von knapp unter 20 nm min^{-1} , die etwas über den Werten von (k) und (n) aus Abbildung 31 A liegen.

Die Gemeinsamkeit aller bisherigen Untersuchungen besteht darin, dass ein Wafer-Substrat entweder einer Arbeitselektrode oder aber einer GND direkt gegenüberliegend positioniert war. Für 3D-Bauteile, wie sie üblicherweise auf realen Leiterplatten vorzufinden sind, ist jedoch auch das seitliche Schichtwachstum (90° -Winkel zu den Elektroden) relevant. Mit Abbildung 32 soll eben dieses Schichtwachstum seitlich an einem Bauteil nachgestellt werden. Die Details zur Versuchsdurchführung werden im nebenstehenden Piktogramm dargestellt.

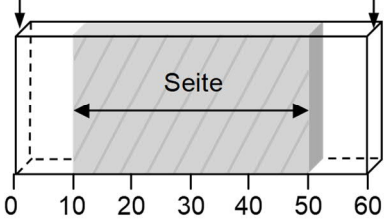


Elektrodenkonfiguration:

- Setup 1: Arbeitselektrode (AE) GND
- Setup 2: AE 1 AE 2

Substratträger
(3D-Geometrie):

Substrat-
position / mm:



Substrat seitlich auf Träger (90° zu AE/GND)

Analyse: – – Kurvenverlauf

Abbildung 32: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen mit unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen (Setup 1 & 2; siehe Legende). Das Wafer-Substrat (40 mm · 20 mm) war seitlich an einem Substratträger (Steg) befestigt. AR_{mittel} wurde als Funktion der seitlichen Position bestimmt. Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5$ min, Stegträger mittig zwischen den Elektroden.

Unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen fällt auf, dass die Abscheideraten für das AE/AE-Setup alle deutlich höhere Werte einnehmen, als für das AE/GND-Setup. Es wird vermutet, dass durch die doppelt so große AE-Fläche die vorgegebene elektrische Leistung (50 W) mit geringeren Verlusten eingekoppelt wird. Durch die resultierende, höhere Energiedichte in der Beschichtungskammer kann ein höherer Umsatzgrad von gasförmigem HMDSO hin zur pp-HMDSO-Beschichtung erzielt werden. Im Versuchsaufbau mit zwei Arbeitselektroden wird zudem ein symmetrischer Verlauf beobachtet, wobei die maximalen Abscheideraten auch hier wieder mittig zwischen den Elektroden festgestellt werden. Die Markierung (s) weist hierbei auf ein relativ konstantes Niveau der Abscheideraten im Abstandsbereich 20 mm bis 40 mm hin. In den Randbereichen, die mit (r) und (t) markiert sind, sinken die gemessenen Werte von rund 90 nm min⁻¹ auf etwa 70 nm min⁻¹ ab. Für die niedrigeren Abscheideraten, die mit dem AE/GND-Setup erreicht werden, ergibt sich ebenfalls ein konstanter Bereich. Dieser ist mit (u) markiert und erstreckt sich hier im Abstandsbereich von 10 mm bis 40 mm. Die AR_{mittel} -Werte werden lediglich im Randbereich zur GND-Elektrode hin abgesenkt, was mit (v) gekennzeichnet ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die beobachteten Symmetrieeffekte zum Schichtwachstum nur mit zwei gegenüberliegenden Arbeitselektroden hervorgerufen werden. Besonders vorteilhaft für den vorliegenden Anwendungsfall der zeitgleichen, beidseitigen Beschichtung sind dabei die höheren Abscheideraten, welche im Vergleich zu einem konventionellen Parallelplattenreaktor (AE/GND-Setup) mittig zwischen den Elektroden erzielt werden. Für gleiche Geometrien und Abstände der Substrate zu den Arbeitselektroden kann im idealisierten Modellreaktor somit eine beidseitig identische Schichtdicke abgeschieden werden. Weitere Interpretationen und Folgerungen zu den experimentellen Versuchsergebnissen sollen unter Zuhilfenahme von elektrostatischen Simulationen vorgenommen werden.

5.3.2 Abgleich des Schichtwachstums mit elektrostatischen Simulationen

Die Untersuchungen zur Ausbreitung des E-Feldes und zur Auswirkung auf das Schichtwachstum an unterschiedlichen Substratpositionen und -geometrien, beruhen auf computergestützten Simulationen. Die Ausführungen und Randbedingungen dieser Simulationen sind im Kapitel 4.6 (Seite 50) detailliert beschrieben. Ein Leitgedanke dieser Simulationen war es, zu überprüfen, ob die elektrische Feldstärke und das elektrische Potential mögliche Haupteinflussfaktoren sind, um das experimentell ermittelte Abscheideverhalten zu erklären. Es sollten also mögliche Korrelationen überprüft werden. Dabei sind die Simulationsdurchläufe analog zu den Versuchsreihen mit AE/GND-Setup aus dem vorherigen Kapitel 5.3.1., in denen die Positionen und Geometrien der Substratträger variiert wurden. In der nachfolgenden Abbildung 33 sind vier exemplarische Simulationsplots mit einem 50 mm breiten Substratträger dargestellt. In den Teilabbildungen A und B befindet sich der Substratträger auf der Arbeitselektrode. Demgegenüber ist in den Teilabbildungen C und D der Träger auf der GND-Elektrode. Die abgebildeten Simulationsplots sind in Anlehnung an die experimentellen Versuchsreihen zu sehen, welche in Abbildung 28 (AE/GND-Setup) und in Abbildung 29 dargestellt sind. Die dabei gezeigten Piktogramme können als weitere Orientierungshilfe für die nachfolgenden Darstellungen genutzt werden.

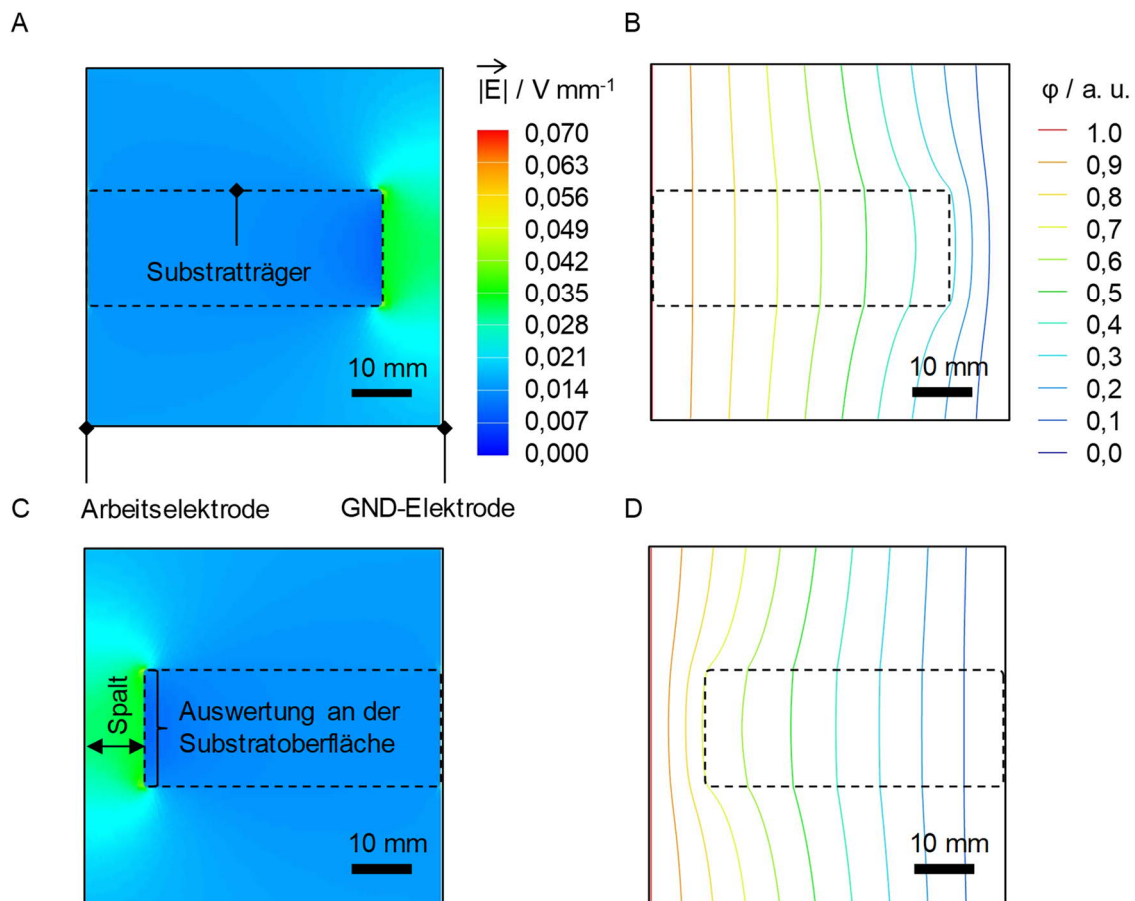


Abbildung 33: 2D-elektrostatische Simulationsplots zur Darstellung der E-Feldstärke (A & C) und des elektrischen Potentialverlaufes φ (B & D) zwischen GND- und Arbeitselektrode. Durch den 50 mm langen Substratträger (gestrichelte Markierung) wird entweder die Arbeitselektrode (A & B) oder die GND-Elektrode (C & D) teilweise verdeckt, wodurch die Verläufe von Potential und Feldstärke beeinflusst werden.

In Abbildung 33 bezieht sich jeweils eine normierte Farbskala auf den Verlauf der elektrischen Feldstärke (fließend) und auf den Verlauf des elektrischen Potentials φ (gestrichelt). Werden die Plots aus Teilabbildung A und C miteinander verglichen, so fällt ein Symmetrieeffekt auf. Der Betrag der elektrischen Feldstärken (vektorielle Größe) an den markierten Substratoberflächen – im Spalt zwischen dem Substratträger und der jeweiligen Elektrode – ist in beiden Fällen gleich groß. Ein ähnlicher Symmetrieeffekt lässt sich auch im Vergleich der elektrischen Potentialverläufe (aufgeprägte Potentialdifferenz von 1 V) in den Teilabbildungen C und D beobachten. In beiden exemplarischen Fällen deformiert der Substratträger (schwarz gestrichelt) den Potentialverlauf gleich stark.

In der nachfolgenden Abbildung 34 wird der Betrag der elektrischen Feldstärke (Teilabbildung A) und das elektrische Potential (Teilabbildung B) an der markierten Substratoberfläche (Abbildung 33 C) für unterschiedlich dicke Substrate auf der GND-Elektrode ausgewertet. Für die nachfolgenden Darstellungen sollte Abbildung 29 (Seite 69) herangezogen werden, in welcher die korrespondierende Versuchsreihe zur experimentellen Bestimmung des Abscheideverhaltens gezeigt wird. Es wurde ebendiese Versuchsreihe ausgewählt, da hierbei drei auffällige Charakteristika (Markierungen a-c) im Abscheideverhalten beobachtet wurden. Insbesondere der Bereich mit einer konstanten Abscheiderate von 40 nm min^{-1} , welcher mit (b) gekennzeichnet ist und auch in weiteren Versuchsreihen bestätigt wurde, ist hierbei ein guter Vergleichspunkt zur Überprüfung der Korrelation zwischen Experiment und Simulation.

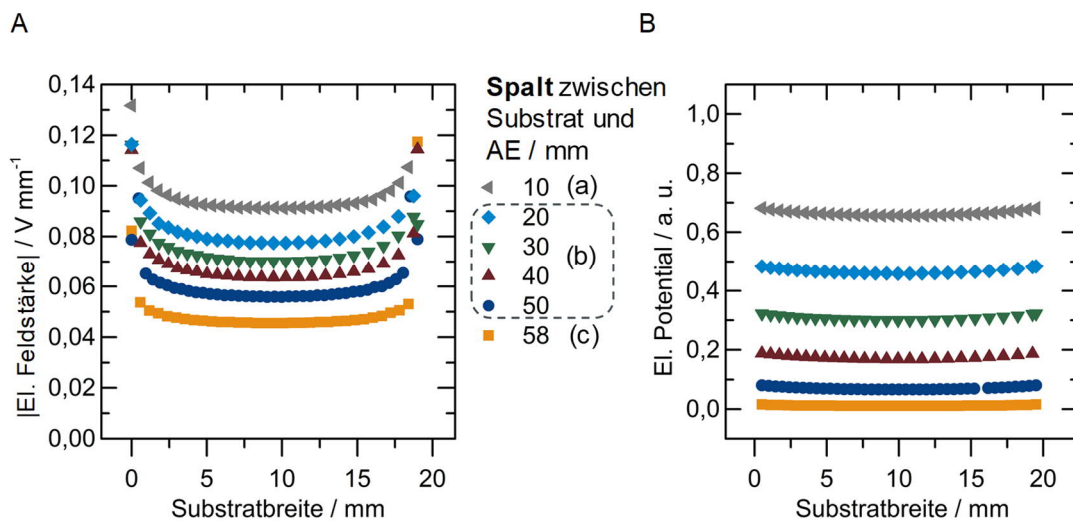


Abbildung 34: Auswertung der 2D-elektrostatischen Simulationsplots zur Darstellung der E-Feldstärke (A) und des elektrischen Potentialverlaufes φ (B) für unterschiedlich dicke Substratträger an der GND-Elektrode (Analogie zur experimentellen Bestimmung der Abscheideraten in Abbildung 29). Die Auswertung der Simulationsplots erfolgte an der 20 mm breiten Substratoberfläche, welche sich im Spalt gegenüber der Arbeitselektrode befindet (Markierung in Abbildung 33 C).

In Abbildung 34 ist dargestellt, dass mit zunehmender Dicke des Substratträgers (auf der GND-Elektrode) bzw. mit einer Reduzierung der Spaltbreite (zwischen Substrat und Arbeitselektrode) sowohl der Betrag der elektrischen Feldstärke (Teilabbildung A) als auch das elektrische Potential (Teilabbildung B) an der Substratoberfläche (insbesondere im Bereich 5 mm – 15 mm der Substratbreite) stetig ansteigt. An den Substrat-/Trägerkanten sind im Allgemeinen leichte Felderhöhungen zu beobachten. Demnach ist es mit den Ergebnissen aus Abbildung 34 nicht möglich, den konstanten Abscheidebereich von rund 40 nm min^{-1} – im Spaltbereich 20 mm bis 50 mm – zu erklären. Ebenso liegen mit der Abbildung 34 keine weiteren Hinweise vor, dass

die elektrostatischen Bedingungen eine Hauptursache für die kaum messbare Schichtbildung – im 10 mm breiten Spalt zwischen Substratoberfläche und Arbeitselektrode – sein könnten (Markierung a).

Es konnte also kein direkter Zusammenhang zwischen dem experimentell ermittelten Abscheideverhalten im Modellreaktor (AE/GND-Setup) und dem stark vereinfachten elektrostatischen Simulationsansatz ermittelt werden. Vielmehr ist es naheliegend, dass das experimentell ermittelte Abscheideverhalten höchstwahrscheinlich das Produkt mehrerer möglicher Faktoren ist. Durch die Überlagerung mehrerer möglicher Ursachen/Phänomene und das Potenzial zur gegenseitigen Beeinflussung dieser Effekte, scheint es kaum möglich zu sein, das Abscheideverhalten durch einen Haupteinflussfaktor begründen zu können. Die Anzahl und Art der schichtbildenden Spezies im Spalt zwischen dem Substrat und einer der Elektroden, die Strömung und Zusammensetzung der Gase sowie weitere transiente elektromagnetische Plasmacharakteristika sind hierbei nur einige Beispiele für mögliche Faktoren. Weiterhin sind die Gasströmung und -zusammensetzung, die Elektronentemperatur und -dichte sowie die Bewegung (geladener) Teilchen im Elektro- und Magnetfeld Einflussgrößen, welche bei den Simulationen nicht mitberücksichtigt wurden. Für zukünftige Simulationsansätze könnte auch überprüft werden, ob die Stromdichte in der Nähe der Substratoberfläche (stromundurchlässiges FR4-Isolationsmaterial) eine wesentliche Einflussgröße darstellt. Ein langfristiges Ziel in diesem Forschungsgebiet sollte es sein, durch eine Kombination aus Plasma- und CFD-Simulation Vorhersagen über Abscheidecharakteristiken – z. B. an unterschiedlichen (Leiterplatten)-Geometrien – zu treffen. Dies könnte zur Optimierung und Auslegung zukünftiger Plasmareaktoren genutzt werden.

5.4 Fazit und Erkenntnisse

Die orientierenden Untersuchungen am Modellreaktor dienten zur grundlegenden Beschreibung des Schichtwachstums und der Zusammensetzung siliziumbasierter pp-Schichten. Dabei zeigten stichprobenartige REM-Aufnahmen flächig geschlossene Beschichtungen ohne regelmäßige Oberflächenstrukturierung (glatt) oder Einschlüsse (Partikel) im Schichtvolumen. Die durchgeführten FTIR-Analysen zeigten erkennbare Unterschiede der chemischen Zusammensetzung/Volumeneigenschaften von idealisierten Einzelschichten (in Abhängigkeit der Einstellparameter). Dabei hat sich herausgestellt, dass die H₂O-Benetzungseigenschaften dieser Beschichtungen (Si-Modellsubstrate) durch die Schichtzusammensetzung im Bereich von 80° bis 100° einstellbar ist. Zudem wurde für Wafer-Substrate, die mittig auf einer AE-Elektrode (GND gegenüberliegend) montiert waren, eine zeitlich sinkende Abscheiderate ermittelt. Neben der zudosierten O₂-Menge und der eingekoppelten elektrischen Leistung (Einstellparameter) wurden auch die Elektrodenkonfiguration (AE/GND- oder AE/AE-Setup) sowie die Substratgeometrie und -position als Einflussgrößen mit signifikanter Auswirkung auf das Schichtwachstum identifiziert und untersucht. Die höchsten Abscheideraten ($> 100 \text{ nm min}^{-1}$) wurden dabei für HMDSO/O₂-Schichten direkt an der Arbeitselektrode ermittelt. Im Allgemeinen werden mit dem AE/AE-Setup höhere AR_{mittel} -Werte erreicht als mit der AE/GND-Elektrodenkonfiguration. Außerdem kann die Abdeckung der Arbeitselektrode – durch größere Substrate – die gemittelten Abscheideraten reduzieren. Es wurde festgestellt, dass die niedrigste Abscheideraten immer dann erreicht werden, wenn das Substrat in geringem Abstand (10 mm Spaltbreite) direkt gegenüber von einer Elektrode positioniert ist. Die Strömungsführung und E-Feldausbreitung ist im Modellreaktor als idealisiert zu betrachten, weshalb zur Erklärung dieses Spalteffektes die Verknappung der schichtbildenden Spezies im Betrachtungsraum eine wahrscheinliche Ursache

sein könnte. In einem 2D-elektrostatischen Simulationsansatz wurde das elektrische Potential und der Betrag der elektrischen Feldstärke an unterschiedlichen Substratgeometrien und -positionen ermittelt, um diese als weitere Einflussfaktoren für die Schichtabscheidung zu überprüfen. Dabei konnte kein direkter Zusammenhang zwischen den Simulationsergebnissen und dem experimentell ermittelten Abscheideraten festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, dass die Schichtbildung durch eine Vielzahl möglicher Einflussfaktoren bestimmt wird.

6 Untersuchungen am Reaktorkonzept für die industrielle Elektronikfertigung

6.1 Vergleich der Reaktorsysteme und technische Übertragbarkeit der Erkenntnisse

Im Vergleich zum Modellreaktor unterscheidet sich das Reaktorkonzept für die industrielle Elektronikfertigung in einigen Punkten, die insbesondere auf die konstruktive/geometrische Ausführung der Reaktoren (inkl. Einbau- und Einschubteile) zurückzuführen sind. Ausführliche Details werden in Kapitel 4.1 dargestellt. Für die nachfolgenden Ergebnisse der Beschichtungsversuche am Fertigungsreaktor werden die wesentlichen Unterschiede (im Vergleich zum Modellreaktor) nochmals explizit benannt:

- größeres Kammervolumen
- größere Elektrodenfläche
- größerer Leistungseintrag
- größerer Substraträger (270 mm in Einschubrichtung; 120 mm Höhe)
- eine Arbeitselektrode mit neun Plattensegmenten
- acht Substrate im Leiterplattenmagazin
 - jeweils zwischen zwei AE-Segmenten
 - ohne gegenüberliegende GND-Elektrode

Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass durch die Einbringung des Leiterplattenmagazins in die Beschichtungskammer sowohl die Strömungsführung als auch Ausbreitung des E-Feldes als nicht-ideal anzusehen ist. Auf Grund der zuvor genannten Punkte sind die Modellreaktorrezepte nicht übertragbar.

Zur Bewertung der technischen Übertragbarkeit und zum Vergleich der bisherigen Erkenntnisse (Abscheidecharakteristik für die beidseitige Beschichtung etc.), sollen nachfolgend Unterschiede und Parallelen der beiden Reaktoren identifiziert werden.

6.1.1 Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf das Wachstum und die Zusammensetzung einzelner Beschichtungen aus dem Fertigungsreaktor

Analog zu Kapitel 5.1 wird in Abbildung 35 zunächst das Schichtwachstum (Schichtdicken als Funktion von t_{Plasma}) sowie der Verlauf der gemittelten Abscheideraten in Abhängigkeit von t_{Plasma} untersucht. Bei den entsprechenden Versuchen zum Schichtwachstum im Modellreaktor wurde bewusst das Setup eines konventionellen Parallelplattenreaktors mit entsprechender Substratplatzierung auf der Arbeitselektrode nachgestellt, um den direkten Vergleich mit dem Fertigungsreaktor zu ermöglichen.

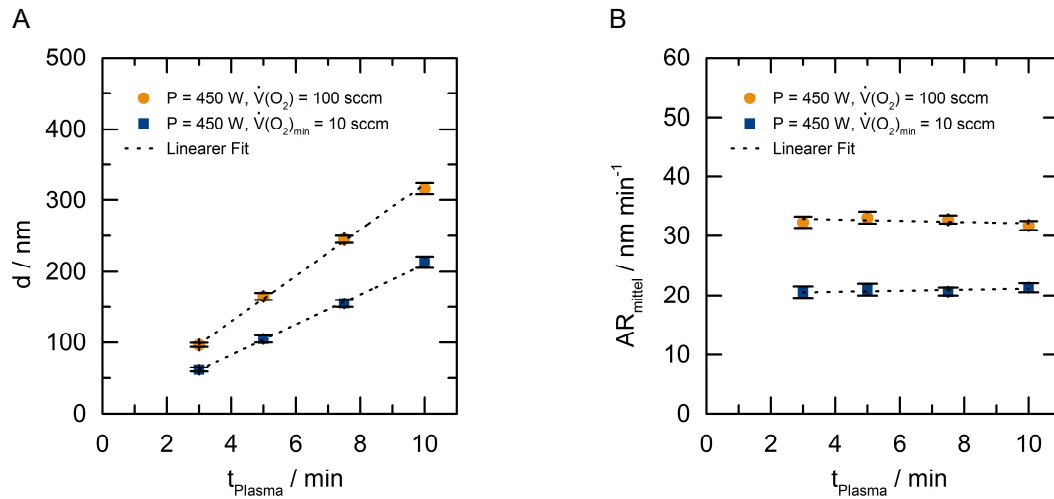


Abbildung 35: Lineares Wachstum der Schichtdicken d (A) und Verlauf der gemittelten Abscheideraten AR_{mittel} (B) als Funktion der Beschichtungsdauer t_{Plasma} für zwei pp-HMDSO/ O_2 -Schichten mit unterschiedlichem O_2 -Eingangsvolumenstrom $\dot{V}(\text{O}_2)$. Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, rechtsseitig auf Träger).

Die Abbildung 35 beschreibt das Abscheideverhalten, welches von zwei unterschiedlichen Fertigungsreaktor-Rezepturen – mit sehr geringer (10 sccm O_2 -Rezeptur) und mit leicht erhöhter (100 sccm O_2 -Rezeptur) Zudosierung von Sauerstoff – erzielt wird. Weitere Informationen zu den verwendeten Rezepturen werden in Kapitel 4.3.1 angegeben. Den Erwartungen entsprechend, steigen alle Schichtdicken mit zunehmender Beschichtungsdauer im Bereich 1 min bis 10 min stetig an (jeweils linearer Zusammenhang).

Im Unterschied zu den analogen Modellreaktor-Ergebnissen (zeitlich sinkende AR_{mittel} -Werte), ist in Abbildung 35 B zu erkennen, dass die Abscheideraten im Fertigungsreaktor konstante Werte einnehmen. Mit anderen Worten heißt das, dass eine Verdopplung der Beschichtungszeit zur Abscheidung einer zweimal so dicken Beschichtung führt. Die Ursache hierfür muss in den prinzipiellen Unterschieden der Reaktoren und Rezepturen liegen. Unter Bezugnahme der zuvor gelisteten Reaktorcharakteristika, werden nachfolgend Ansätze zur Interpretation der Versuchsergebnisse beschrieben. Während im Modellreaktor das Substrat in direktem Kontakt an der Elektrode beschichtet wurde (GND gegenüberliegend), wurde im Fertigungsreaktor ein sehr viel größeres Substrat (verwendetes Leiterplattenformat) mittig zwischen zwei AE-Segmenten (ohne direkten Kontakt) beschichtet. Zudem liegen die Modellreaktor-Werte des Leistungseintrages (75 W oder 125 W) im unteren Einstellbereich des 40 kHz-Generators (theoretisch max. 1200 W und praktisch 125 W). Im Fertigungsreaktor lag der Eintrag bei 450 W (praktisch max. 800 W), was im mittleren Einstellbereich des Generators liegt. Im Fertigungsreaktor wird also der ideale Arbeitsbereich der Matchbox bzw. des Netzwerks zur Impedanzanpassung genutzt, um die Einstellgröße P (450 W) durch Anpassung von Strom und Spannung einzuregeln. Bei den betrachteten Versuchsergebnissen sind die Abscheideraten (rund 60-120 nm min^{-1}) im Modellreaktorsetup zudem deutlich höher als im Fertigungsreaktorsetup (rund 22-32 nm min^{-1}). Eine monokausale Erklärung der Versuchsbeobachtungen ist demnach nicht möglich. Vielmehr wirkt sich das Zusammenspiel mehrerer Faktoren – die sich im Fertigungsreaktor stark von einem konventionellen Parallelplattenreaktor unterscheiden – auf das Schichtwachstum aus.

Weiterhin ist in Abbildung 35 dargestellt, dass eine leicht erhöhte O_2 -Zudosierung (100 sccm O_2 zu 25 g h^{-1} HMDSO) im Fertigungsreaktor zu höheren Schichtdicken und Abscheideraten

führt, als bei einer geringen O_2 -Zudosierung (10 sccm). Hieraus wird gefolgert, dass Sauerstoff als reaktive Komponente am Schichtwachstum beteiligt ist. Entgegengesetzt dazu wurde bei den Beschichtungsversuchen im Modellreaktor (60 sccm O_2 zu 3 g h^{-1} HMDSO) beobachtet, dass durch die Zugabe von O_2 die Abscheiderate drastisch absinkt. Im Vergleich dieser gegensätzlichen Beobachtungen ist davon auszugehen, dass in den Modellreaktorversuchen – auf Grund des Sauerstoffüberschusses – die ätzende Wirkung von O_2 stärker ausgeprägt war, als in den Fertigungsreaktorversuchen. Dementsprechend ist bei den Fertigungsreaktorversuchen davon auszugehen, dass ein HMDSO-Überschuss und O_2 -Mangel vorliegen, sodass in Folge hieraus die strukturbildende Wirkung von Sauerstoff (im HMDSO/ O_2 -Präkursorsystem) überwiegt.

Als weiterer Unterschied zum Modellreaktor wird im Fertigungsreaktor die eingebrachte Wärme nur durch Strahlung und Konvektion (ohne Kontaktfläche zwischen Elektrode und Substrat) übertragen. Um die Untersuchungen zur Auswirkung der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum wieder aufzugreifen, wurden auch in den Fertigungsreaktorversuchen die Temperaturen am Substrat erfasst (Abbildung 36). Dabei soll abschließend geklärt werden, inwieweit sich die Substrattemperatur auf das Schichtwachstum auswirkt.

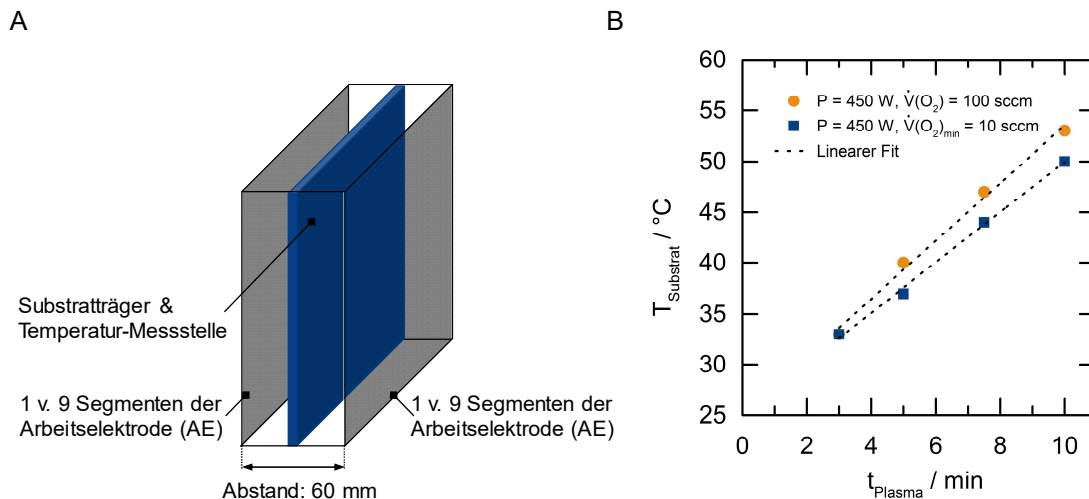


Abbildung 36: Temperaturmessung am Substraträger, im Reaktorkonzept für die industrielle Fertigung (A), zur Abschätzung der thermischen Plasma-Einwirkung unterschiedlicher Rezepturen/Prozessparameter und Beschichtungszeiten t_{Plasma} (B). Hinweise: Temperaturerfassung immer rund 2,5 min (Spül- und Belüftungszeit) nach der Plasmabeschichtung.

Als Orientierungshilfe wurde ein Abschnitt des Fertigungsreaktors – also ein Substrat zwischen zwei AE-Segmenten – in Abbildung 36 A skizziert. Im Diagramm ist der lineare Anstieg der gemessenen Substrattemperatur dargestellt. Ebenso wie im Modellreaktor steigt die Temperatur durch die größere Zudosierung von Sauerstoff stärker an (chemische Reaktionen als Ursache). Die gemessenen Temperaturen im Modell- und Fertigungsreaktor sind dabei relativ ähnlich. Dementsprechend kann das Verhalten der Abscheideraten im Modell- und Fertigungsreaktor nicht allein durch den Temperaturanstieg am Substrat erklärt werden. Folglich scheint das elektrodynamische Verhalten von Generator und Matchbox, sowie die prinzipiellen Unterschiede im Elektroden- & Substratsetup, als die wahrscheinlichsten Ursachen für das ungleiche Verhalten der Abscheideraten.

Nachfolgend werden die gemittelten Abscheideraten für weitere ausgewählte Einstellparameter untersucht. Neben den Abscheideraten sind für die Zusammenstellung von mehrlagigen Schutzbeschichtungen auch die chemischen Eigenschaften (Zusammensetzung) der Einzelschichten

von Interesse. Dazu wurde die eingekoppelte elektrische Leistung (200 W und maximal 800 W) sowie der hinzugegebene Sauerstoffanteil (maximal 250 sccm) variiert.

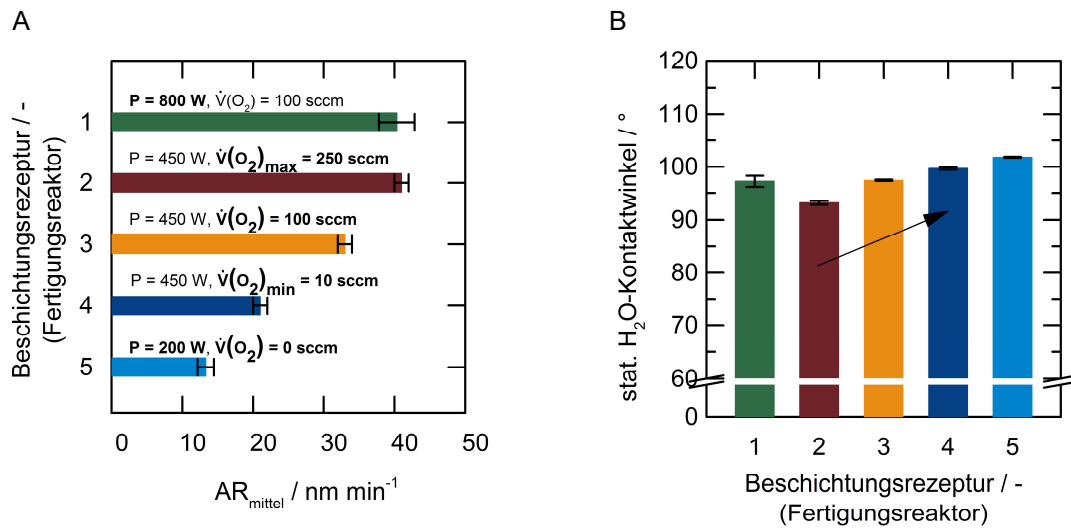


Abbildung 37: Gemittelte Abscheideraten AR_{mittel} für fünf pp-Schichten aus dem Fertigungsreaktor mit unterschiedlich eingebrachter Leistung P und unterschiedlichem O_2 -Eingangsvolumenstrom $\dot{V}(\text{O}_2)$ (A). H_2O -Tropfenkonturanalyse an den fünf Beschichtungen mit unterschiedlicher Rezeptur (B). Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, rechtsseitig auf Träger). Hinweise zur Fertigungsreaktor-Rezeptur: $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$.

Die Abbildung 37 A zeigt die gemittelten Abscheideraten der ausgewählten Fertigungsreaktor-rezepturen (einlagige Schichten). Dabei liegt der Maximalwert bei leicht über 40 nm min^{-1} und wird bei maximal möglicher O_2 -Zugabe (250 sccm) erreicht. Wird nur 100 sccm eingespeist, so reduziert sich die Abscheiderate auf knapp über 30 nm min^{-1} . Mit 10 sccm O_2 werden nur noch rund 20 nm min^{-1} erreicht. Dies stützt die vorherige Annahme, dass im vorliegenden HMDSO/ O_2 -Präkursorsystem ein HMDSO-Überschuss und O_2 -Mangel vorliegt. In diesen drei 450 W-Rezepturen nimmt der Sauerstoff als reaktive Komponente am Schichtwachstum teil und wirkt dabei hauptsächlich strukturbildend. Wird die elektrische Leistung auf einen Sollwert von 800 W erhöht (bei 100 sccm O_2), so wird die Umsatzrate von HMDSO gesteigert (Vergleich mit korrespondierender 450 W-Rezeptur) und erreicht einen ähnlich hohen Wert wie bei der Rezeptur mit maximal möglicher O_2 -Zugabe. Eine deutlich geringere Umsatzrate bzw. ein unvollständiger Umsatz von HMDSO wird beobachtet, wenn der Wert auf lediglich 200 W festgelegt wird. Dabei wurden die geringsten Abscheideraten von knapp unter 15 nm min^{-1} ermittelt.

Die Abbildung 37 B zeigt die ermittelten H_2O -Kontaktwinkel an den ausgewählten Einzelschichten, welche durch Tropfenkonturanalyse bestimmt wurden und Hinweise auf die hydrophoben Schicht-Oberflächeneigenschaften geben sollen. Der höchste Kontaktwinkel lag bei leicht über 100° und wurde für die 200 W-Rezeptur (ohne O_2 -Eingangsvolumenstrom) erreicht. Wird dieses Messergebnis mit den niedrigen Abscheideraten verknüpft, so ist davon auszugehen, dass ein Großteil der Methylgruppen von HMDSO_(fl) erhalten bleibt. Durch Variation des O_2 -Eingangsvolumenstroms von 250 sccm, über 100 sccm zu 10 sccm (bei 450 W Leistungsvorgabe), ist ein stetiger Anstieg der Kontaktwinkel zu beobachten, welcher in Korrelation zu sinkenden Abscheideraten steht. Dementsprechend sind in dieser Reihenfolge ein zunehmender Methylgruppeneinfluss und ein abnehmender O_2 -Anteil der Schichten anzunehmen. Im Vergleich der beiden Beschichtungen, die den Rezepturen (450 W und 800 W) mit 100 sccm O_2 -Einspeisung zuzuordnen sind, nehmen die gemessenen Benetzungswinkel nahezu identische Werte von

rund 97° an. Die Leistungserhöhung steigert also in erster Linie nur den Umsatzgrad von HMDSO, wobei eine vermehrte Abspaltung der CH₃-Gruppen des HMDSOs hierbei nicht ermittelt werden kann.

Zur Überprüfung der zuvor beobachteten Oberflächeneigenschaften wurden auch diese Beschichtungen mittels FTIR-Analyse untersucht (Abbildung 38). Dazu wurden zunächst die relativen Flächen unter den Banden ermittelt. Diese Untersuchungen beziehen sich auf die Schichten/Rezepturen, für die auch das Abscheideverhalten analysiert wurde. Zusätzlich wurden für alle Einzelschichten ($t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$) die Position der charakteristischen Si-(CH₃)_n-Bande und die Si-O-R₂-Bandenüberlagerung als Kenngrößen zur Beschreibung des chemischen Schichtcharakters und zur Bewertung der vorherigen Beobachtungen bzgl. der Oberflächeneigenschaften ermittelt. Auch bei diesen Untersuchungen waren die Intensität und Position der R₁-OH-Bande – insbesondere bei den dünneren Schichten – nicht immer einwandfrei ermittelbar.

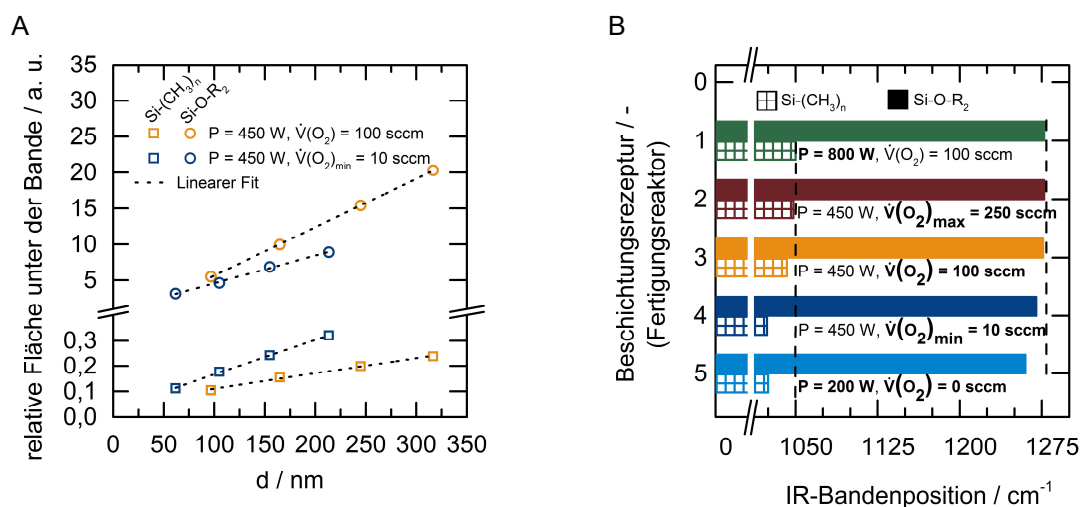


Abbildung 38: Auswertung der FTIR-Spektren (Transmission) von zwei ausgewählten pp-Beschichtungstypen aus dem Fertigungsreaktor, unter Variation der Beschichtungszeit t_{Plasma} bzw. der resultierenden Schichtdicke d . Es wurden die relativen Flächen (Kurvenintegrale) für die charakteristische Si-(CH₃)_n-Bande und die Si-O-R₂-Bande erfasst (A). Zudem wurden die Positionen der ausgewählten Banden im jeweiligen Spektrum aller fünf untersuchten Schichttypen erfasst ($t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$) (B). Hinweise zum Substrat und Beschichtungsart: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, rechtsseitig auf Träger).

Die Abbildung 38 A zeigt im Allgemeinen wieder, dass die Werte der relativen Flächen unter den Banden mit zunehmender Schichtdicke linear ansteigen. Die linearen Anpassungsgeraden weisen darauf hin, dass die Schichten, welche mit 10 sccm O₂-Zugabe abgeschieden wurden, größere Flächen unter den Si-(CH₃)_n-Banden (rund Faktor 2) und geringere Flächen unter den Si-O-R₂-Banden besitzen (im Vergleich zu den Schichten mit 100 sccm O₂-Zugabe – bei ähnlicher Schichtdicke).

In Abbildung 38 B werden die Bandenverschiebungen dargestellt. Je weniger Sauerstoff eingespeist wird (250 sccm, 100 sccm oder 10 sccm bei 450 W), desto mehr verschieben sich die beiden betrachteten Banden in Richtung der niedrigeren Wellenzahlen. Dies ist als Hinweis darauf zu werten, dass weniger O₂ in die Schichten eingebaut wird (schwacher SiO_x-Charakter) und der Schichtcharakter zunehmend durch das Vorhandensein von Methylgruppen geprägt ist (starker C_yH_z-Charakter) [44, 55]. Diese Ergebnisse korrelieren mit den zunehmend hydrophoben Schichtoberflächen (Tropfenkonturanalysen). Die niedrigsten Wellenzahlen der beiden

Bandenpositionen von $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$ und v. a. von $\text{Si}-\text{O}-\text{R}_2$ wurden für die Schichten ermittelt, welche ohne O_2 -Zugabe und mit sehr geringer Leistung (200 W) abgeschieden wurden. Ein Vergleich der beiden Schichten mit 100 sccm O_2 -Zugabe (800 W und 450 W) zeigt, dass durch den höheren Leistungseintrag die $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$ -Bande leicht in den niedrigeren Wellenzahlbereich verschoben wird und die Positionen der $\text{Si}-\text{O}-\text{R}_2$ -Banden annähernd gleich sind.

Die Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen haben gezeigt, wie die Schichtzusammensetzung durch Variation des O_2 -Eingangsvolumenstromes und auch durch die eingekoppelte Leistung im neuartigen Konzept des Fertigungsreaktors beeinflusst wird und sich auf die Benetzbarkeit der Beschichtungen auswirkt. Diese Erkenntnisse stellen die Basis für die Zusammenstellung mehrlagiger PCB-Schutzschichten dar.

6.1.2 Einfluss von Substratgeometrie und -position im Fertigungsreaktor

Eine weitere Grundlage ist die Kenntnis über das Schichtwachstum an unterschiedlichen Geometrien und Positionen im Fertigungsreaktor. Analog zu den Beschichtungsversuchen im Modellreaktor (Kapitel 5.3) sollen durch lokale Erhöhungen auf dem Trägermaterial (FR4-Platte im PCB-Format: 270 mm lang, 120 mm hoch, 2 mm stark) die Bauteile einer Leiterplatte (Widerstände, Kondensatoren etc.) nachgestellt werden. Die ermittelten Abscheideraten können mit den Modellreaktor-Ergebnissen abgeglichen werden. In Abbildung 39 werden die Ergebnisse aus zwei Versuchsreihen dargestellt, wobei die Beschichtungen immer beidseitig am Substratträger abgeschieden und die gemittelten Abscheideraten auf den Wafer-Substraten bestimmt wurden. Während im Diagramm A der Substratträger zwischen den AE-Segmenten verschoben wurde, war der Träger im Diagramm B immer mittig zwischen den AE-Segmenten. Die lokalen Erhöhungen (Substratträger in B) wurden durch zusätzliches Trägermaterial realisiert.

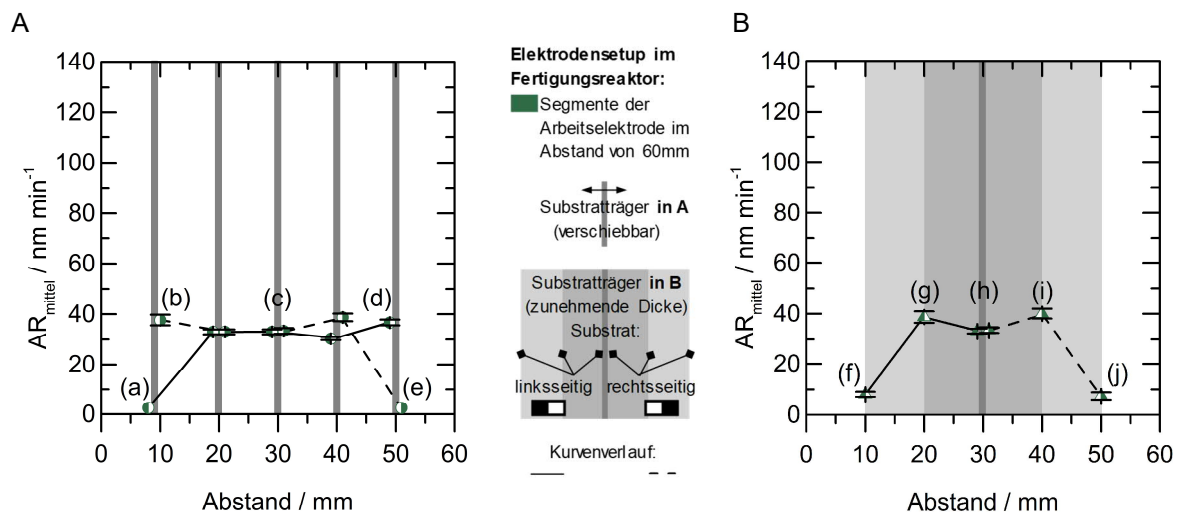


Abbildung 39: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen (A & B) mit unterschiedlicher Position und Geometrie der Substratträger (siehe Legende). Das Wafer-Substrat (20 mm · 20 mm) war auf einem Substratträger (270 mm · 120 mm) befestigt, dessen Position (z-Richtung: Abstand zu den Elektrodensegmenten) zwischen den Einzelversuchen variiert wurde (A). Zudem wurde lokal die Dicke des Trägers durch zusätzliches Material erhöht (B). Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, beidseitig auf Träger). Hinweise zur Fertigungsreaktor-Rezeptur: $P = 450 \text{ W}$, $\dot{V}(\text{O}_2) = 100 \text{ sccm}$, $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$.

In Abbildung 39 A weisen die Markierungen (b), (c) und (d) auf ein relativ konstantes Niveau der Abscheideraten (35 nm min^{-1} bis 40 nm min^{-1}) hin. In den korrespondierenden Modellreaktorversuchen (Abbildung 30 B) wurde dieses Verhalten nicht beobachtet. Dabei lag die höchste

Abscheiderate genau mittig zwischen den beiden Arbeitselektroden (rund 30 mm Abstand). Weiterhin werden durch (a) und (e) zwei kritische Bereiche markiert, bei denen die abgeschiedenen Schichtdicken im nicht-messbaren Bereich lagen. Dieses Verhalten hingegen wurde auch im Modellreaktor beobachtet. Dabei werden Substrate, die einen geringen Abstand zu einer der beiden Elektroden haben ($\text{Spalt} \leq 10 \text{ mm}$) und dieser zugewendet sind, fast nicht bzw. nur geringfügig beschichtet.

In Abbildung 39 B weisen die Markierungen (g), (h) und (i) wieder auf einen Bereich hin, in dem die gemittelten Abscheideraten zwischen 35 nm min^{-1} und 40 nm min^{-1} liegen. Hierin liegt das lokale Minimum im Punkt (h). Durch die Markierungen (f) und (j) werden wieder die kritischen Bereiche (geringe Spaltbreite zwischen Elektrode und Substrat), in denen die Schichtdicken kaum messbar sind, angezeigt. Eben dieses Verhalten wurde auch schon bei der Verschiebung der Substratplatte (Abbildung 39 A) sowie in den Modellreaktorversuchen beobachtet und mögliche Erklärungen dazu diskutiert.

Zur Interpretation dieser Ergebnisse ist, wie eingangs erwähnt, eine differenzierte Betrachtung der beiden Reaktorkonzepte notwendig. Dabei ist die E-Feld-Ausbreitung und Strömungsführung im Fertigungsreaktor wesentlich komplexer zu beschreiben, als im idealisierten Modellreaktor. Es scheint jedoch naheliegend, dass eben diese beiden Faktoren sich auf das untersuchte Abscheideverhalten auswirken. Eine konkrete Ursache für das unerwartete Verhalten, welches in (b), (c) und (d) sowie in (g), (h) und (i) markiert ist, könnte von den verwendeten Substratträgern ausgehen. Im Modellreaktor wurde ein 20 mm schmaler Stegträger verwendet, sodass das „Sichtfeld“ der gegenüberliegenden Arbeitselektroden kaum verdeckt wird. Im Fertigungsreaktor verdeckt eine 270 mm lange FR4-Platte das „Sichtfeld“ der gegenüberliegenden Elektrodensegmente fast vollständig. In beiden Fällen konnte ein spezifischer symmetrischer Effekt (Symmetrieachse mittig zwischen den AE-Segmenten) beobachtet werden, sodass an einem symmetrischen Substrat beidseitig die gleichen Schichtdicken abgeschieden werden.

6.1.3 Einfluss der Strömungsführung auf die Schichthomogenität

Die nicht-ideale Strömungsführung im Fertigungsreaktor resultiert insbesondere aus der Geometrie des Leiterplattenmagazins. Für eine ideale Strömungsführung in vertikaler Richtung sind die horizontal gelagerten Rillenplatten, welche zur Halterung der Platinen im Magazin dienen, das größte Strömungshindernis. Um die Auswirkungen eines Strömungsstaupunktes auf das Schichtwachstum zu untersuchen, wurde im Fertigungsreaktor ein Modellversuch ohne Leiterplattenmagazin durchgeführt (Abbildung 40). Dazu wurde ein einfacher Glas-Stützhalter (rund 10 cm Auflagefläche) verwendet, um eine Platine zwischen zwei AE-Segmenten zu platzieren (Orientierung an Position 4 im Leiterplattenmagazin).

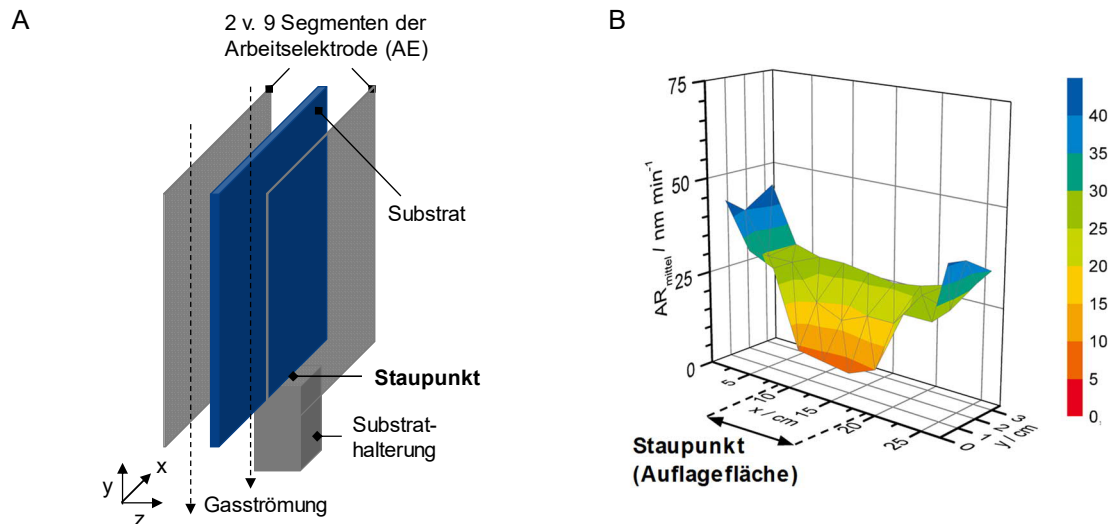


Abbildung 40: Modellversuch zur Beschichtung eines Substrates im Fertigungsreaktor ohne Leiterplattenmagazin (A). Bestimmung der gemittelten Abscheideraten AR_{mittel} am unteren y-Randbereich des Substrates (B). Hinweise zur Fertigungsreaktor-Rezeptur, zum Substrat und Beschichtungsort: $P = 450\ W$, $\dot{V}(O_2) = 100\ sccm$, $t_{Plasma} = 5\ min$; Si-Wafer rechtsseitig auf Träger.

Als Orientierungshilfe wurde der Aufbau für den Modellversuch und insbesondere der Staupunkt (Auflagefläche) in Abbildung 40 A skizziert. Im Diagramm (B) sind die gemessenen und interpolierten Abscheideraten am unteren Rand der Substratplatine ($y \leq 3\ cm$) dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Schichtdicken im Zentrum des Staupunktes ihren Minimalbetrag einnehmen. In Richtung der Stellen, an denen die Gasströmung ungehindert abfließen kann, steigen die Abscheideraten wieder an und erreichen ihren Maximalbetrag an den äußersten Randbereichen der x-Richtung.

Im näheren Bereich des Staupunktes werden also kaum neue, schichtbildende Spezies durch die Strömung nachgeliefert. In Folge dessen wird zur Optimierung des Leiterplattenmagazins eine einfache geometrische Änderung am Magazin vorgeschlagen. Im Fertigungsbetrieb sollen Aussparungen in den Einschubrillen die Auflage-/Kontaktfläche der Platinen minimieren und die Durchlässigkeit der vertikalen Strömung ermöglichen. Ursprünglich wurden die Leiterplattenmagazine nur für den einfachen Transport der Platinen konzipiert. Im zukünftigen Fertigungsbetrieb der Anlage könnten strömungsoptimierte Magazine zur verbesserten Beschichtung (höhere Schichtdicken in den vertikalen Randbereichen der Leiterplatten) genutzt werden.

6.2 Herstellung und Wachstum von Schutzschichten

Zum Schutz von Leiterplatten durch siliziumbasierte pp-Schichten wird nachfolgend ein Konzept vorgestellt und untersucht, wobei der Grundgedanke von mehrlagigen Gradientenschichten verfolgt wird. Im Schichtverbund soll der CH_3 -Gehalt in Richtung der Beschichtungsoberfläche schrittweise/schleichend erhöht werden. Ein Ziel dabei ist es, hydrophobe Schichtoberflächen durch schrittweise Anpassung der Schichtzusammensetzung zu erzeugen (Erhalt von CH_3 -Gruppen des HMDSO an der Schichtoberfläche), die den Auswirkungen einer Tropfenkondensation in Anwendungstests entgegenwirken. Primäres Ziel ist der Schutz vor gelösten korrosiven Gasen und thermohydrolytischen Beanspruchungen (Klimatests). Zudem sollen ausreichend dicke Schichten abgeschieden werden, um Schichtdickenungleichmäßigkeiten bzw. zu geringe Schichtdicken auf (Test-)Leiterplatten zu kompensieren. Dabei sollen intrinsische Spannungen vermieden werden, die sich etwa durch Schichtabplatzungen zeigen würden.

In den späteren Anwendungstests stehen die drei mehrlagigen Beschichtungstypen A, B und C im Vordergrund der Untersuchungen. Wie in Abbildung 41 dargestellt und ausführlich beschrieben wird, unterscheiden sich die drei Schichttypen hauptsächlich in der aufgewendeten Prozesszeit und somit in der Schichtdicke.

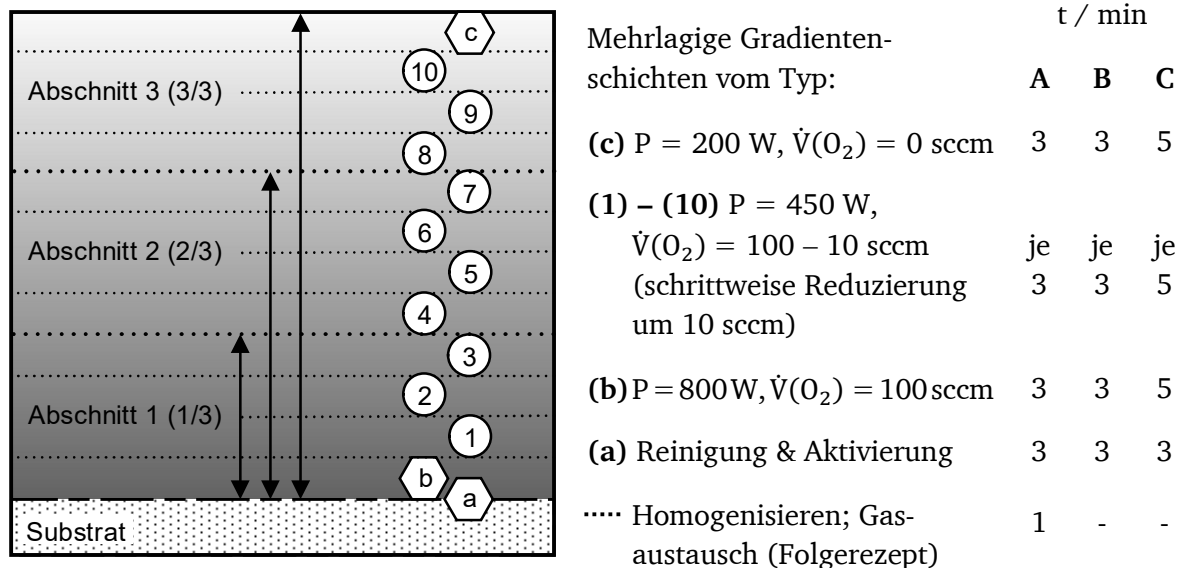


Abbildung 41: Konzept zur Herstellung und zum Aufbau der untersuchten mehrlagigen Schutzschichtverbunde. Der zudosierte O_2 -Volumenstrom $\dot{V}(\text{O}_2)$ wird schrittweise reduziert (Gradient). Die drei Gradientenschichten (A, B & C) unterscheiden sich in den Prozesszeiten der jeweiligen Schritte/Rezepturen (a, b, c & 1-10). Für tiefergehende Untersuchungen wurde Gradientenschicht C teilweise (1/3 & 2/3) und komplett (3/3) abgeschieden. Hinweise: Vollständige Rezepturen im Anhang.

Die Schichten vom Typ A zeichnen sich durch eine dreiminütige Beschichtungsdauer je Einzelschicht und einer zusätzlichen Homogenisierungszeit (jeweils 1 min) zwischen den Einzelschichten aus. Zur Realisierung kürzerer Prozesszeiten wird diese Homogenisierung zur Abscheidung der Schichten vom Typ B und C eingespart. Für die Gradientenschichten vom Typ C wird die Beschichtungsdauer je Einzelschicht zusätzlich auf 5 min erhöht, um dickere Schichten abzuscheiden.

Die markierten Prozessschritte (a), (b) und (c) wurden auf Basis von Voruntersuchungen festgelegt. Beginnend mit der Plasmareinigung/-aktivierung des Substrates (a), soll nachfolgend eine gut anhaftende Schicht mit stärkerem SiO_x -Charakter und schwachem C_yH_z -Charakter abgeschieden werden (b). Wie in Kapitel 6.1.1 ermittelt wurde, können in diesem Schritt hohe Abscheideraten realisiert werden, die jedoch mit einem erhöhten thermischen Eintrag verbunden sind. Im Anschluss daran wird immer ein zehnstufiger Schichtverbund abgeschieden, in dem der eingespeiste O_2 -Volumenstrom schrittweise von 100 sccm auf 10 sccm reduziert wird. Abschließend wird eine hydrophobe Deckschicht abgeschieden, für welche die geringste H_2O -Benetzung zuvor ermittelt wurde (Charakterisierung von idealisierten Einzelschichten in Kapitel 6.1.1)

Der mehrlagige Schichtverbund vom Typ C wurde zudem in drei Abschnitten (1/3; 2/3 & 3/3 der Prozessschritte) unterteilt und abgeschieden, um die zu erwartende stufenweise Änderung der Schichtzusammensetzung (SiO_x - bzw. C_yH_z -Gradient) zu untersuchen. Als Ausgangsbasis hierzu wurden die Schichten zunächst mittels REM-Aufnahmen betrachtet. Es sollte festgestellt werden, ob die Einzelschichten im Verbund erkennbar sind und sich Partikel, Einschlüsse oder

Unebenheiten an den Schichtoberflächen nachweisen lassen. In Abbildung 42 werden die drei Abschnitte der Gradientenschicht vom Typ C im Querschnitt gezeigt.

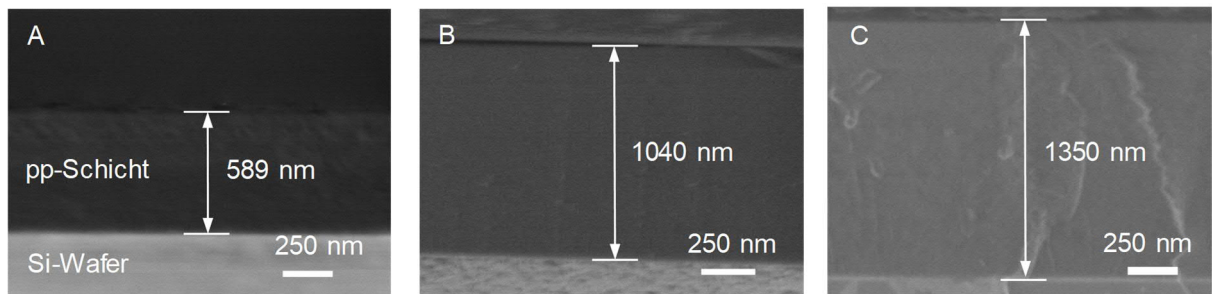


Abbildung 42: REM-Aufnahmen von drei beschichteten Si-Wafern zur Abbildung der inneren Schicht-Morphologie und zur Ermittlung der Schichtdicken mittels Querschnittsaufnahmen. Gradientenschicht C wurde hierzu teilweise (1/3 in A & 2/3 in B) und komplett (3/3 in C) abgeschieden. Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, rechtsseitig auf Träger).

In Abbildung 42 C wurde der komplette Schutzschichtverbund abgeschieden. Die vertikalen Strukturen im Schichtvolumen sind dabei höchstwahrscheinlich durch die Präparation (Kryobrush) entstanden. In allen drei Aufnahmen sind durchgängig geschlossene Schichtverbunde ohne erkennbare Partikeleinschlüsse oder Strukturbildungen an der Schichtoberfläche (Schollenbildung etc.) zu sehen, sodass die erste Grundvoraussetzung einer Schutzbeschichtung erfüllt ist. Einzelschichten sind in den mehrlagigen Schichtstrukturen nicht zu erkennen. Darüber hinaus liegen keine Hinweise auf eine Delamination der Schichten vor, sodass größere intrinsische Spannungen ausgeschlossen werden. Die markierten Schichtdicken sollten unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus Kapitel 6.1.1 (Bestimmung der Abscheideraten für entsprechende Prozessparameter) betrachtet werden. Die schrittweise Reduzierung der eingespeisten O_2 -Menge mindert die Abscheiderate im Schichtverbund, sodass die Schichtdicke in (C) bei etwa 1350 nm liegt. Weiterhin ist aus den REM-Aufnahmen abzuleiten, dass die oberflächigen Schichteigenschaften (insb. Hydrophobie) voraussichtlich wieder durch die chemische Zusammensetzung determiniert werden und nicht durch oberflächige Schichtstrukturen (glattes Wafer-Modellsubstrat).

Am Beispiel der Gradientenschicht C soll festgestellt werden, wie der CH_3 -Gehalt in Richtung der Schichtverbundoberfläche durch schrittweise Reduzierung der zudosierten O_2 -Menge verändert wird. Die zuvor erwähnten drei Abschnitte der Beschichtung wurden hierzu auf Si-Wafern und Testleiterplatten abgeschieden, um anschließende FTIR-Untersuchungen (Abbildung 43) mit der Tropfenkonturanalyse (Abbildung 44) zu koppeln.

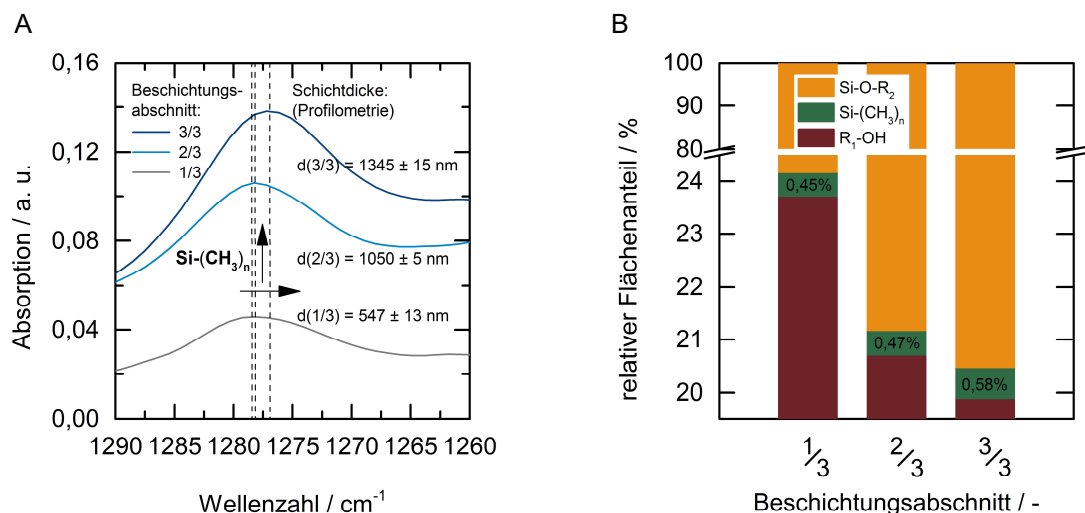


Abbildung 43: IR-Spektrenausschnitt (Transmission) von drei unterschiedlich dicken pp-Beschichtungen aus dem Fertigungsreaktor zur Darstellung der $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$ -Bande (A). Gradientenschicht C wurde hierzu teilweise (1/3 & 2/3) und komplett (3/3) abgeschieden. Zudem wurden die prozentualen Anteile der relativen Flächen (Kurvenintegrale) für ausgewählte Banden erfasst (B). Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, rechtsseitig auf Träger).

In Abbildung 43 A werden die FTIR-Spektren (Transmission) der drei Beschichtungsabschnitte im Wellenzahlbereich der charakteristischen $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$ -Bande gezeigt und zusätzlich die gemessenen Schichtdicken (Tastschnittverfahren) mit angegeben. Diese Schichtdicken stimmen dabei relativ gut mit den Werten überein, welche in den REM-Querschnittaufnahmen (Abbildung 42) ermittelt wurden. Von Beschichtungsabschnitt 1/3 über 2/3 nach 3/3 erhöht sich, entsprechend dieser Schichtdicken, die Bandenintensität. Die charakteristische Bandenverschiebung in Richtung niedrigerer Wellenzahlen deutet auf einen zunehmenden CH_3 -Gehalt hin.

In Abbildung 43 B wurden die drei Spektren durch Bestimmung der prozentualen Flächenanteile der charakteristischen drei Banden ($\text{R}_1\text{-OH}$, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$ und Si-O-R_2) ausgewertet. Dabei wird die zunehmende Dicke des Schichtverbundes durch eine leichte Zunahme des $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$ -Anteils begleitet. Der CH_3 -Gehalt wird also in Richtung der Schichtverbundoberfläche – durch die schrittweise Reduzierung der eingespeisten O_2 -Menge – erhöht. Zudem erhöht sich dabei der Si-O-R_2 -Anteil, was mit einer Abnahme des $\text{R}_1\text{-OH}$ -Anteils einhergeht. Im Anschluss daran wurde die erwartete Zunahme der hydrophoben Eigenschaften mittels Tropfenkonturanalyse überprüft.

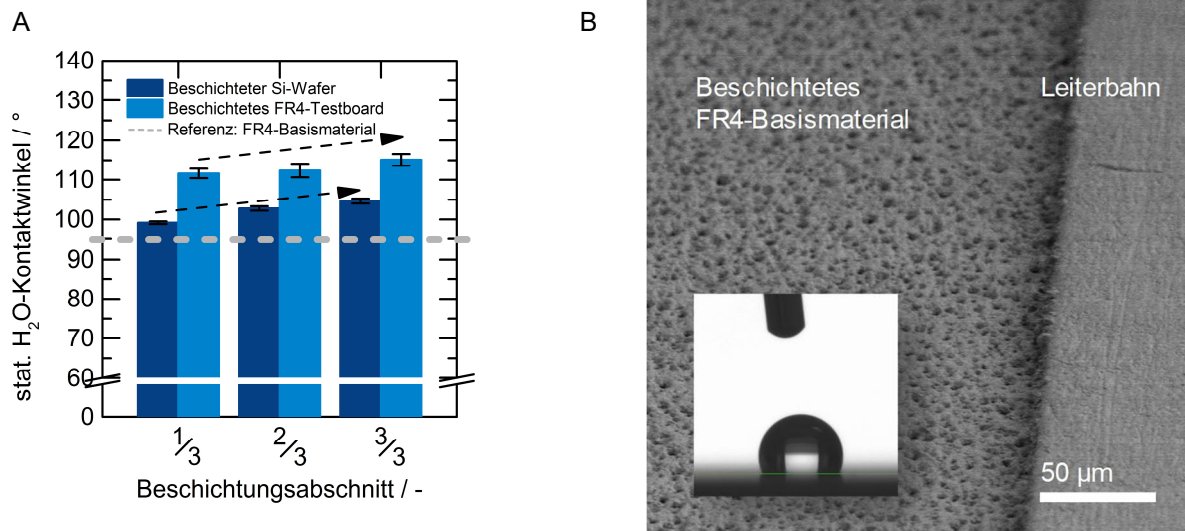


Abbildung 44: H₂O-Tropfenkonturanalyse (A) an beschichteten Si-Wafern und Testboards mit FR4-Basismaterial sowie REM-Aufnahme (B) eines beschichteten Testboards. Gradientenschicht C wurde hierzu teilweise (1/3 & 2/3) und komplett (3/3) abgeschieden. Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer (x = 90 mm & y = 80 mm) und Testboards (mittig) in Position 4 des Leiterplattenmagazins (rechtsseitig auf Träger).

Die Ergebnisse der H₂O-Tropfenkonturanalyse an beschichteten Si-Wafern und Testboards (Gradientenschicht C in drei Abschnitten abgeschieden) zeigen den Einfluss der Substratbeschaffenheit auf die Benetzbarkeit der Schichtoberfläche. In Abbildung 44 A sind die gemessenen Werte der statischen H₂O-Kontaktwinkel auf den beschichteten Oberflächen verzeichnet. Zudem weist die Markierung auf den Kontaktwinkel an unbeschichtetem FR4-Material hin. Alle gemessenen Werte liegen über 90°, sodass die Oberflächen als hydrophob eingestuft werden. Im Vergleich der Beschichtungsabschnitte 1/3, 2/3 und 3/3 ist in eben dieser Reihenfolge ein leichter Anstieg der gemessenen Kontaktwinkel auf den Wafern und dem FR4-Material zu erkennen. Dabei sind die hydrophoben Schichteigenschaften auf dem FR4-Material stärker ausgeprägt als auf den Wafern. Zur Erklärung dieser Beobachtung wird in Abbildung 44 B die entsprechende REM-Aufnahme eines beschichteten Testboards mit Leiterbahn und FR4-Material sowie ein Schattenbild des Tröpfchens auf dem FR4-Material dargestellt.

In dieser Abbildung ist das stark zerklüftete FR4-Material zu sehen, dessen Rauheit größere Werte einnimmt als die pp-Schichtdicke. Im Gegensatz dazu, ist für übliche Lackschichtdicken ($>> 1 \mu\text{m}$) zu erwarten, dass sie über dem Mittenrauwert liegen. Die erhöhten H₂O-Kontaktwinkel auf dem pp-beschichteten FR4-Material sind also auf dessen Oberflächenmorphologie in Kombination mit der pp-Schichtzusammensetzung zurückzuführen. Infolgedessen wird ein verbessertes Abtropfverhalten in bestimmten Anwendungstests erwartet. Dies stellt einen Vorteil gegenüber dickeren Lackschichten dar, die diesen Effekt nicht nutzen können.

6.3 Gebrauchseigenschaften von Schutzschichten in Anwendungstests

Neben den thermohydrolytischen Klimatests nach gängigen Normen und internen Prüfverfahren sowie den elektrochemischen Korrosionstests, stehen v. a. bislang kaum untersuchte Schadgastests an pp-beschichteten Proben im Fokus dieser Doktorarbeit.

6.3.1 Schadgastests und Schutz vor kriechender Korrosion

In den Schadgastests sind insbesondere die beiden Gase H_2S und SO_2 in feuchter Atmosphäre von Interesse. Wie in Kapitel 2.1.2 ausführlich beschrieben wird, wirken diese Gase stark korrosiv auf ungeschützte Kupferoberflächen an PCBAs ein. Nach dem Stand der Technik ist der Elektronikschutz vor korrosiven Schadgasgemischen durch siliziumbasierte Plasmabeschichtungen bislang zu wenig erforscht, da diese Art der Beschichtung dafür bislang noch nicht großtechnisch verwendet wird. Insbesondere liegen noch keine Erkenntnisse zur Schutzwirkung von pp-HMDSO-Schichten gegenüber kriechender Korrosion vor. Dabei zielt die vorliegende Arbeit darauf ab, mögliche Korrosionserscheinungen zu minimieren. Die elektrischen Eigenschaften (Widerstände) beschichteter Leiterbahnstrukturen sollen durch die Schadgase möglichst wenig beeinflusst werden. Weiterhin soll ein Vergleich mit nasschemischen Schutzlacken zur Evaluation der Plasmabeschichtungen dienen.

In Kapitel 4.5.2 ist die Durchführung der Schadgastests ausführlich beschrieben, sodass die Informationen zu den definierten und üblicherweise verwendeten Testboards mit Cu-Leiterbahnen sowie die Auswahl der geeigneten Prüfbedingungen – u. a. zur Erzeugung von kriechender Korrosion in einer speziellen Schadgasanlage – nachgeschlagen werden können. Zur Durchführung der Schadgastests werden REM- und LIM-Aufnahmen mit Widerstandsmessungen kombiniert, um die Schutzwirkung der Schichten zu ermitteln. Die nachfolgende Abbildung 45 zeigt hierbei eine unbeschichtete Vergleichsprobe vor (Abbildung A) sowie nach der Auslagerung (Abbildungen B und C) in einer H_2S und SO_2 -Atmosphäre.

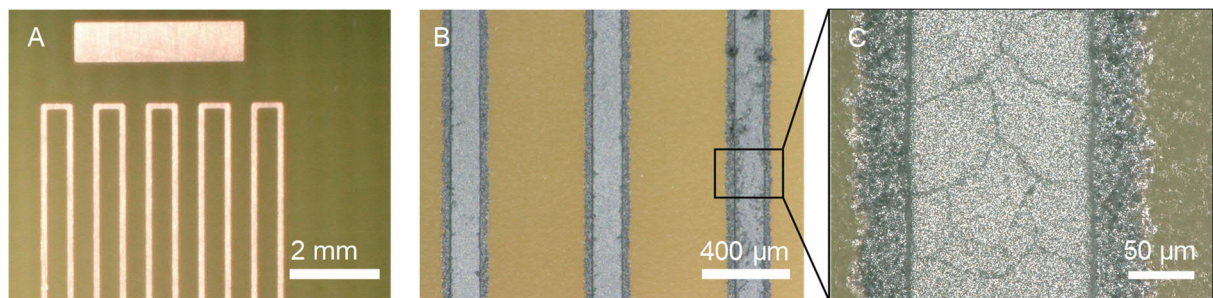


Abbildung 45: LIM-Aufnahmen eines unbeschichteten Mändertestboards vor der H_2S - und SO_2 -Schadgasauslagerung (A) und nach der Auslagerung (B & C).

Während die unbeschichteten Referenzproben noch eine glänzende Cu-Oberfläche der Leiterbahnen besitzen, ist nach der Auslagerung in Abbildung 45 B ein vollständiger Überzug der Kupferoberfläche mit Korrosionsprodukten zu erkennen. Unter stärkerer Vergrößerung (Abbildung 45 C) sind die kriechenden Korrosionserscheinungen seitlich der Leiterbahn besonders gut zu erkennen. Zudem sind hier oberflächlich auf der Leiterbahn Rissbildungen an den Korrosionsprodukten zu erkennen, was den Erwartungen an eine kriechende Korrosion entspricht. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen, welche diese Art der Korrosion beschreiben, können wieder in Kapitel 2.1.2 nachgeschlagen werden.

Der direkte Vergleich (LIM-Aufnahmen) mit einer ausgewählten pp-Schutzbeschichtung soll zeigen, inwieweit eine homogene Schutzwirkung durch die Schichten erzielt werden kann. Dabei soll überprüft werden, ob es zur Ausbildung von Korrosionserscheinungen bzw. zur kriechenden Korrosion kommt, um so mögliche Schwachstellen der pp-Schutzschicht zu identifizieren. Im Anschluss daran sollen die Ergebnisse der Widerstandsmessungen zeigen, ob diese mit den entsprechenden LIM- und REM-Aufnahmen in Einklang sind. Die Abbildung 46 zeigt LIM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungsstufen. Dabei sind Testboards mit der Gradientenschicht C nach einem Schadgastest mit H_2S und SO_2 zu sehen.

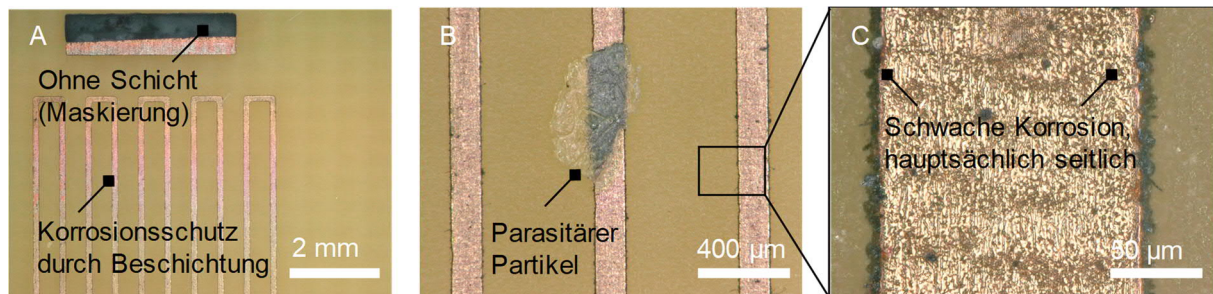


Abbildung 46: LIM-Aufnahmen eines beschichteten Mäandertestboards (A) nach der Schadgasauslagerung. Visualisierung auffälliger Bereiche durch 200-fache (B) und 1500-fache optische Vergrößerung (C). Hinweise zum Beschichtungsort: Testboard mit Gradientenschicht C aus Leiterplattenposition 4 (Substrat rechtsseitig und mittig auf Träger).

Mit bloßem Auge sind an den Cu-Leiterbahnen keine Korrosionserscheinungen zu erkennen (homogen). Eine Ausnahme hiervon kann in Abbildung 46 B beobachtet werden. Hier verursacht die Ablagerung eines parasitären Partikels – vor oder während der Plasmabeschichtung – eine Fehlstelle in der abgeschiedenen Schicht. Im Schadgastest zeigt sich die verminderte Schichtqualität an dieser Stelle (Maskierungseffekt) durch schwarze Korrosionserscheinungen. In Abbildung 46 A ist zudem eine weitere korrodierte Stelle markiert, die als Referenz zu werten ist und während der Beschichtung durch Polyimid-Klebeband maskiert war. Abbildung 46 C stellt die beschichtete Leiterbahn unter 1500-facher Vergrößerung dar. Hierbei zeigen sich an den Rändern geringfügige Korrosionserscheinungen, sodass die Seiten der Leiterbahnen als Schwachstelle identifiziert werden. Dennoch sollte an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass es auch hier nicht zur Ausbildung einer kriechenden Korrosion kommt.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse stehen die seitlichen Korrosionserscheinungen im Fokus. Dabei lassen sich drei Hypothesen aufstellen, deren Plausibilität nachfolgend untersucht werden soll. Zum einen könnte die Beschichtung an der Leiterbahnseite dünner als an der Oberfläche sein. Zum anderen könnte die Kante zwischen FR4-Basismaterial und Cu-Leiterbahn eine kritische Stelle sein, an der sich bevorzugt ein Mikroklima ausbildet (H_2O /Feuchtigkeit als Grundlage für Cu-Schadgas-Korrosion). Demnach wäre der Korrosionsangriff an dieser Stelle stärker als an einem ebenen Oberflächenbereich. Außerdem könnte das freiliegende FR4-Material Feuchtigkeit aufnehmen (Unterwanderung) und somit die Schwachstelle an der Kante (FR4-Basis/Cu-Leiterbahn) weiter verstärken, indem gelöste Schadgase an eben diese Stelle gelangen könnten. Zur Untersuchung dieser Vermutungen sollen REM-Querschnittaufnahmen mit stärkerer Vergrößerung (Abbildung 47) herangezogen werden.

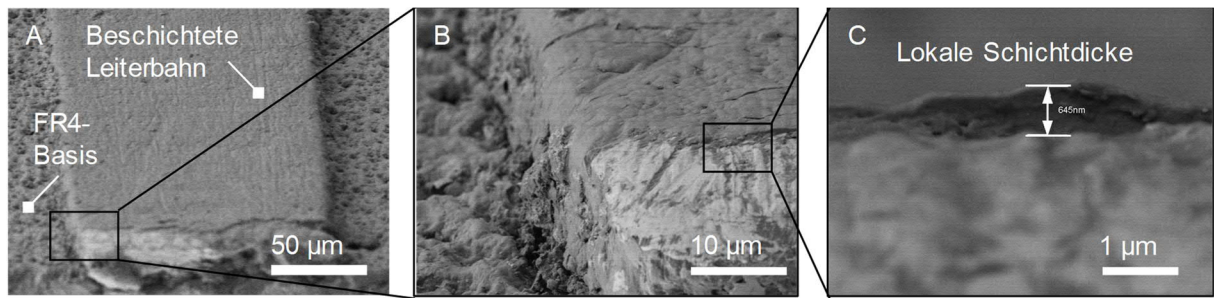


Abbildung 47: REM-Aufnahmen einer beschichteten Leiterbahn nach der Schadgasauslagerung (A, B & C). Hinweise zum Beschichtungsort: Testboard mit Gradientenschicht C aus Leiterplattenposition 4 (Substrat rechtsseitig und mittig auf Träger).

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 47 und in Abbildung 48 zeigen teilweise die Seiten- und Frontansichten eines beschichteten Testboards und dessen Leiterbahn (Gradientenschicht C) nach der Mischgasauslagerung. In Abbildung 47 A wird ein größerer Ausschnitt an der Bruchkante (Kryobrush zur Probenpräparation) der Leiterplatte dargestellt. Hierin ist erkennbar, wie die pp-Schicht die Oberflächentopografie der Leiterbahn abformt. Im Betrachtungsbereich weist die Oberseite der Leiterbahn keine Korrosionserscheinungen auf. Seitlich von der Leiterbahn sind die Poren des stark zerklüfteten FR4-Basismaterials erkennbar, welche von der pp-Schicht nicht verschlossen werden. Folglich bleibt die Oberflächenstruktur des Basismaterials im Wesentlichen erhalten. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass eine Feuchtigkeitsaufnahme durch das FR4-Material nicht gänzlich auszuschließen ist. Hierdurch wäre ein verstärkter Korrosionsangriff der gelösten Schadgase an der Übergangskante (FR4-Basismaterial/Cu-Leiterbahn) möglich. In Abbildung 47 B ist ein Teilabschnitt – unmittelbar an der Bruchkante – unter stärkerer Vergrößerung zu sehen. Durch die Probenpräparation ist an der Bruchkante eine Stelle mit freiliegendem Kupfer entstanden, die als heller Bereich an der Leiterbahn zu erkennen ist. Seitlich an der Leiterbahn werden die Unebenheiten als Hinweis auf Korrosionserscheinungen gewertet. Hierbei lässt sich die Dicke der pp-Schicht nicht einwandfrei feststellen, sodass kein Vergleich zur Leiterbahnoberseite hergestellt werden kann. Für zukünftige Untersuchungen wird eine FIB-Präparation vorgeschlagen, damit die Schichtdicken seitlich an der Leiterbahn messtechnisch leichter zugänglich sind. An der Oberseite der Leiterbahn wurde eine Schichtdicke von rund 650 nm gemessen, was lediglich ein lokaler Wert ist (frei gewählter Betrachtungsort). Die Schichtdicke kann auf der gesamten Fläche des Leiterplattensubstrates Schwankungen unterliegen. Die am Wafer gemessenen Schichtdicken (definierter Betrachtungsort) liegen deutlich über diesem Wert und wurden im Rahmen der Untersuchungen zum Wachstum der Gradientenschichten (Kapitel 6.2) ermittelt.

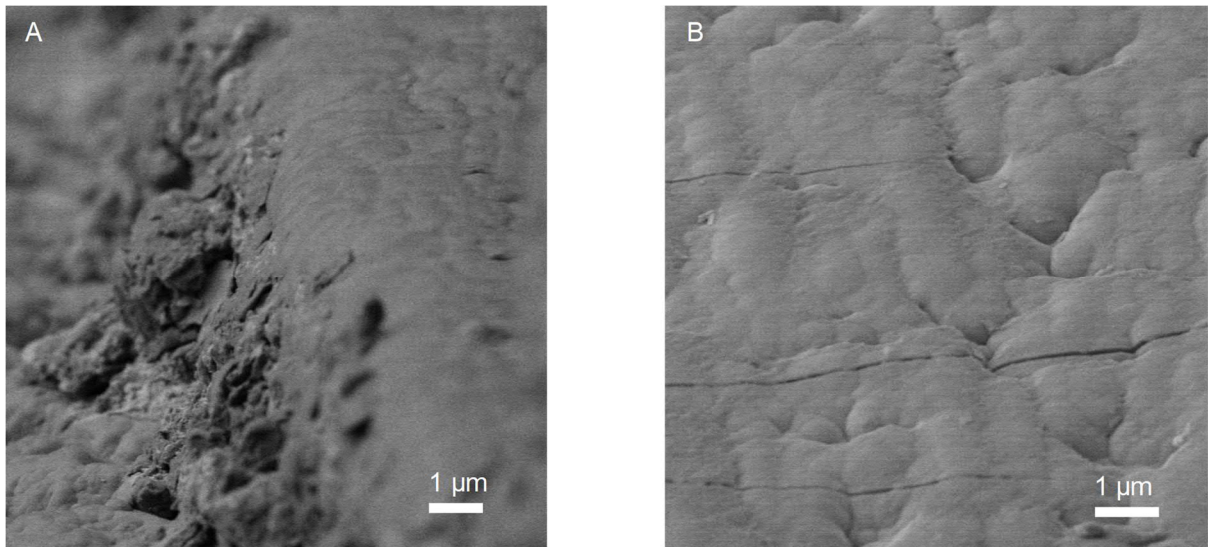


Abbildung 48: REM-Aufnahmen einer beschichteten Leiterbahn nach der Schadgasauslagerung mit seitlicher (A) und oberflächiger Betrachtung (B). Hinweise zum Beschichtungsort: Testboard mit Gradientenschicht C aus Leiterplattenposition 4 (Substrat rechtsseitig und mittig auf Träger).

Die seitlichen Korrosionserscheinungen an der Übergangskante (FR4-Basismaterial/Cu-Leiterbahn) werden in Abbildung 48 A nochmals unter stärkerer Vergrößerung und einem angepassten Proben-Neigungswinkel dargestellt, wobei erkennbar ist, dass die Korrosionsausblühungen direkt aus der Kante entwachsen. In Teilabbildung B wird die Oberfläche der beschichteten Leiterbahn (ohne Korrosionserscheinungen) separat dargestellt. Hierbei fallen oberflächige Risse auf, die höchstwahrscheinlich auf den Kryobrush zurückzuführen sind. An den Rissen sind keine Korrosionserscheinungen zu erkennen, weshalb angenommen werden darf, dass diese erst nach der Schadgasauslagerung entstanden sind.

Zur quantitativen Bewertung der Schutzwirkung unterschiedlicher Schichten (Abbildung 49) wurden Widerstandsmessungen an beschichteten Testboards (vor und nach der Auslagerung) durchgeführt. Zum weiteren Vergleich wurden neben den pp-Schichten aus dem Fertigungs- und Modellreaktor auch zwei Lacke (Kapitel 4.5) getestet. Die Widerstandsänderung von unbeschichteten Testboards wird dabei als zusätzlicher Referenzwert genutzt. Weiterhin sollten chemische Veränderungen der Schichten, die durch die Schadgastests möglicherweise hervorgerufen worden sind, mittels FTIR-Analysen ermittelt werden.

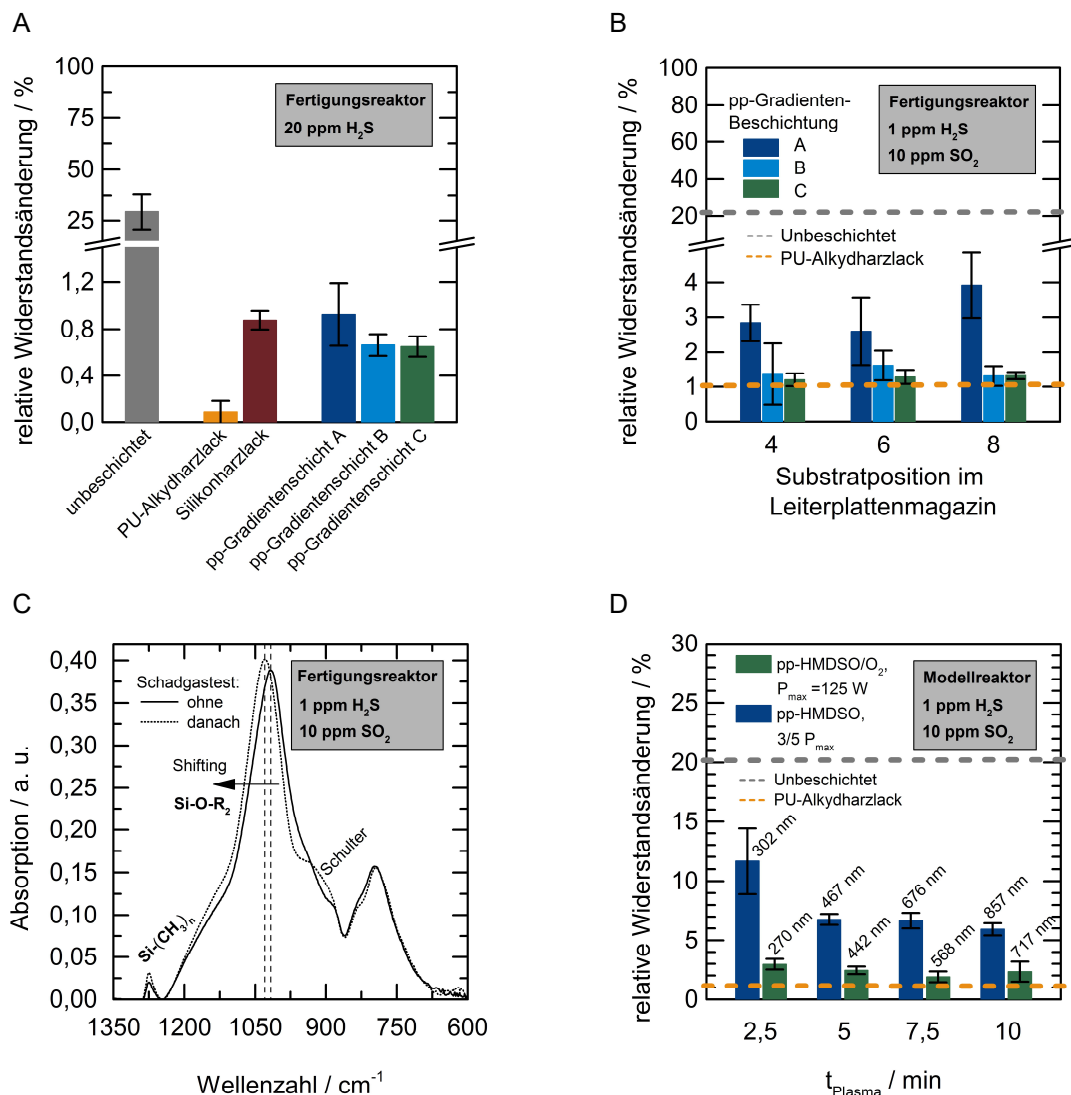


Abbildung 49: Bestimmung der prozentualen Widerstandsänderungen pp-beschichteter sowie ungeschützter und lackierter Testboards mit mäanderförmiger Leiterbahn, nach der Auslagerung in einer 20 ppm H₂S-Atmosphäre (A). Widerstandsänderungen der Testboards mit Gradientenschicht A-C aus drei Positionen des Leiterplattenträgermagazins nach einer Auslagerung in 1 ppm H₂S und 10 ppm SO₂ (B). FTIR-Spektren (ATR) im Fingerprintbereich vor und nach der Auslagerung von Gradientenschicht C in H₂S/SO₂-Gas (C). Widerstandsänderungen der Testboards mit pp-Schichten aus dem Modellreaktor (D). Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin/Fertigungsreaktor: Testboards rechtsseitig und mittig auf Träger. Hinweise zum Beschichtungsort im Modellreaktor: Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.

In Abbildung 49 (A und B) sind die prozentualen Widerstandsänderungen für unterschiedliche Prüflinge dargestellt. Der Teilabbildung A liegt ein Einzelgastest (20 ppm H₂S) zu Grunde, in dem die Schutzwirkung der drei Gradientenschichten vom Typ A bis C mit der Schutzwirkung von gängigen Lacken verglichen wird. In diesem Test wurde für die unbeschichteten Referenzproben eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes um etwa 25 % ermittelt. Dementsprechend ist die ungeschützte Cu-Leiterbahn stark von Korrosion betroffen, sodass ein großer Teil des leitfähigen Kupfers abgebaut wird (Querschnittreduzierung der Leiterbahn). Die geringste Widerstandsänderung wurde für die Testboards ermittelt, welche mit dem PU-Alkydharzlack beschichtet wurden. Die zweitbeste Schutzwirkung geht von den Gradientenschichten B und C aus. Für Testboards, die mit einer dieser beiden Schichttypen geschützt sind, ändert sich der Leiterbahnwiderstand nur sehr geringfügig (etwa 0,7 %). Die zuvor gezeigten LIM- und REM-

Aufnahmen weisen darauf hin, dass insbesondere die Kante zwischen FR4-Basismaterial und Cu-Leiterbahn eine kritische Stelle für den Korrosionsangriff darstellt. Die sehr geringen Widerstandsänderungen stehen dabei in Einklang mit den Mikroskopaufnahmen. Unter Berücksichtigung der ermittelten Standardabweichungen ist die Schutzwirkung, welche mit dem Silikonharzlack erreicht wird, ähnlich gut wie die von Gradientenschicht A, aber etwas schlechter als die Schutzwirkung der pp-Schichten vom Typ B und C. Hierbei ist zu beachten, dass die Schichtdicken der Lacke ($\geq 100\text{ }\mu\text{m}$) sehr viel größer sind, als die pp-Schichtdicke ($\leq 1\text{ }\mu\text{m}$).

Im Vergleich dazu liegt den Ergebnissen (Widerstandsänderungen beschichteter Testboards) aus Abbildung 49 B ein Zweikomponenten-Schadgastest zu Grunde. Durch die Kombination aus H_2S und SO_2 sollte eine Form von kriechender Korrosion auf ungeschützten Cu-Oberflächen erzeugt werden, deren Auswirkung in Abbildung 45 (Seite 90) dargestellt ist. Im Balkendiagramm werden die Schutzwirkungen der Gradientenschichten vom Typ A bis C nochmals verglichen. Die Abscheidung der Schichten erfolgte in drei unterschiedlichen Positionen des Leiterplattenmagazins, um einen weiteren Vergleich zu ermöglichen. Die Gegenüberstellung mit Abbildung 49 A zeigt, dass sich die Widerstände sowohl für die lackierten als auch für die pp-beschichteten Testboards im Mischgastest stärker ändern als im H_2S -Einzelgastest. Dementsprechend stellt der Test mit H_2S und SO_2 wie erwartet (Kapitel 2.1.2 und 2.1.4) eine stärkere Beanspruchung für die Schutzschichten dar. Prüflinge, die mit dem PU-Alkydharzlack beschichtet wurden (Referenz), zeigen unter den verschärften Bedingungen des Mischgastests eine Widerstandsänderung von rund 1 %. Die pp-Schichten vom Typ B und C erreichen hierbei ähnliche Werte, sodass ihre Schutzwirkung in diesem Test als ebenso gut bewertet wird, wie die Wirkung des exzellenten Referenzlackes. Ebenso wie im Einzelgastest zeigt die pp-Gradientenschicht A wieder eine reduzierte Schutzwirkung (leicht erhöhte Widerstandsänderungen). Im Vergleich der Proben aus unterschiedlichen Positionen des Leiterplattenmagazins sind keine Trends erkennbar. Die ermittelten R-Unterschiede liegen dabei im Schwankungsbereich der jeweiligen Schichttypen. Da die hohe Qualität der jeweiligen Probenchargen keine signifikanten Schwankungen (Widerstandsänderungen) aufweisen, kann daraus geschlossen werden, dass sich die verwendete Position des Leiterplattenmagazins nicht auf das Beschichtungsergebnis auswirkt.

In Abbildung 49 C wurden zwei beschichtete Proben (Gradientenschicht C aus Position 4 des Leiterplattenmagazins) mittels FTIR-Analyse (ATR) miteinander verglichen. Dabei wird ein Vergleich gezogen, der darauf abzielt, den Einfluss von H_2S und SO_2 auf die pp-Schicht zu ermitteln. Die Betrachtung der beiden Spektren im Fingerprintbereich zeigt eine leichte Verschiebung der charakteristischen Si-O-R₂-Bande sowie die Ausbildung einer Schulter (wahrscheinlich Si-OH) auf Seiten des niedrigeren Wellenzahlbereiches der Bande. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass der Rest R₂ und somit die chemische Zusammensetzung der Schichten durch die Auslagerung im hydrolytischen Schadgasklima leicht beeinflusst wird. Für die scharfe Si-(CH₃)_n-Bande sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Spektren erkennbar. Die Kombination aus hoher Luftfeuchtigkeit und gelösten Schadgasen (H_2S und insbesondere SO_2) könnte ursächlich für oxidative Reaktionen sein, die sich im Spektrenvergleich gezeigt haben. Dies könnte als Ausgangspunkt für zukünftige Untersuchungen dienen, um das Alterungsverhalten der Schichten tiefergehend zu untersuchen. Zur Untersuchung und Überprüfung der oxidativen Reaktionen wird vorgeschlagen, beschichtete Modellsubstrate (Si-Wafer) im korrosiven Schadgasklima und vergleichsweise bzw. parallel dazu in einer reinen Feuchtekammer auszulagern. Mögliche Änderungen der chemischen Schichtzusammensetzung können so auf das Einwirken der gelösten Schadgase oder aber auf die hohe Luftfeuchtigkeit zurückgeführt werden.

Die Abbildung 49 D zeigt die prozentualen Widerstandsänderungen von Testboards, die im Modellreaktor beschichtet wurden. Dabei wurde für zwei ausgewählte Schichttypen die Beschichtungsdauer und somit die Schichtdicke variiert. Das Wachstumsverhalten und die chemische Zusammensetzung dieser reinen pp-HMDSO-Schicht ($3/5 P_{\max}$) und der pp-HMDSO/ O_2 -Schicht (P_{\max}) wurde bereits im Kapitel 5.1 (ab Seite 51) diskutiert. Dabei wurden auch die im Diagramm vermerkten Referenz-Schichtdicken an Si-Wafern bestimmt. Das hier dargestellte Balkendiagramm soll einen Vergleich zu den Beschichtungen aus dem Fertigungsreaktor ermöglichen – in Bezug auf die Schutzwirkung im Zweikomponenten-Schadgastest. Auffälligstes Merkmal in Teilabbildung D ist, dass die Schutzwirkung der pp-HMDSO/ O_2 -Schichten in allen Fällen signifikant besser ist, als die Schutzwirkung der reinen pp-HMDSO-Schichten. Zudem resultiert aus den steigenden Schichtdicken (zunehmende Beschichtungsdauer) tendenziell eine leicht verbesserte Schutzwirkung für beide Schichttypen.

Mit Abbildung 49 konnten einige grundlegende Erkenntnisse über die Schutzwirkung der untersuchten pp-Schichten in Schadgastests gewonnen werden. Dabei liegt die Schadgasschutzwirkung der pp-Gradientenschichten – trotz 100-fach geringerer Schichtdicke – im Bereich der Schutzwirkung von gängigen Schutzlacken. Im Vergleich zu Prüflingen, die mit einem PU-Alkydharzlack beschichtet wurden, konnte sogar eine verbesserte Schutzwirkung der pp-Schichten nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund könnte die stärkere Vernetzung der pp-Schichten (im Vergleich zu den Lacken) sein, sodass bereits mit verhältnismäßig geringen Schichtdicken ein sehr hoher Schutz vor korrosiven Gasen erreicht wird. Ein Vergleich der Gradientenschichten hat gezeigt, dass die Einhaltung einer vorgegebenen Homogenisierungszeit (jeweils 1 min zwischen den Einzelschichten) keinen Vorteil erbringt (bessere Schutzwirkung von Schichttyp B im Vergleich zu Typ A), sodass diese Prozessunterbrechung zu Gunsten von reduzierten Taktzeiten im Fertigungsbetrieb eingespart werden kann. Der Schadgastest mit pp-Schichten aus dem Modellreaktor hat gezeigt, dass die pp-HMDSO/ O_2 -Schichten, welche im O_2 -Überschuss abgeschieden werden, prinzipiell einen deutlich besseren Schutz bieten als Schichten, die stark durch C_yH_z -Bestandteile geprägt werden. Diese grundlegende Erkenntnis kann für zukünftige Weiterentwicklungen der Beschichtungskonzepte genutzt werden, um die Prozess-/Taktzeiten weiter zu reduzieren und somit die potenziell mögliche Effizienz des Fertigungsverfahrens zu steigern.

6.3.2 Elektrochemische Korrosionstests

Zur weiteren Beurteilung der Korrosionsschutzwirkung wurden elektrochemische Untersuchungen durchgeführt (Kapitel 4.5.3). Dabei standen insbesondere die drei pp-Gradientenschichten sowie die zwei Referenzlacke im Fokus. Ziel der Untersuchungen war es, sowohl die Schutzfunktion der Plasmaschichten zu verifizieren als auch eine mögliche Analogie zu den Schadgastestergebnissen zu überprüfen. Die Abbildung 50 A zeigt den Verlauf der LSV-Messungen an einer unbeschichteten Referenzprobe und an drei Testboards mit der pp-Gradientenschicht vom Typ C. Zur Auswertung und zum Vergleich der Beschichtungen ist in Abbildung 50 B der Betrag des Korrosionsstromes $|I|$ bei einem Potential von 400 mV über der Leerlaufspannung (OCP + 400 mV) aufgetragen.

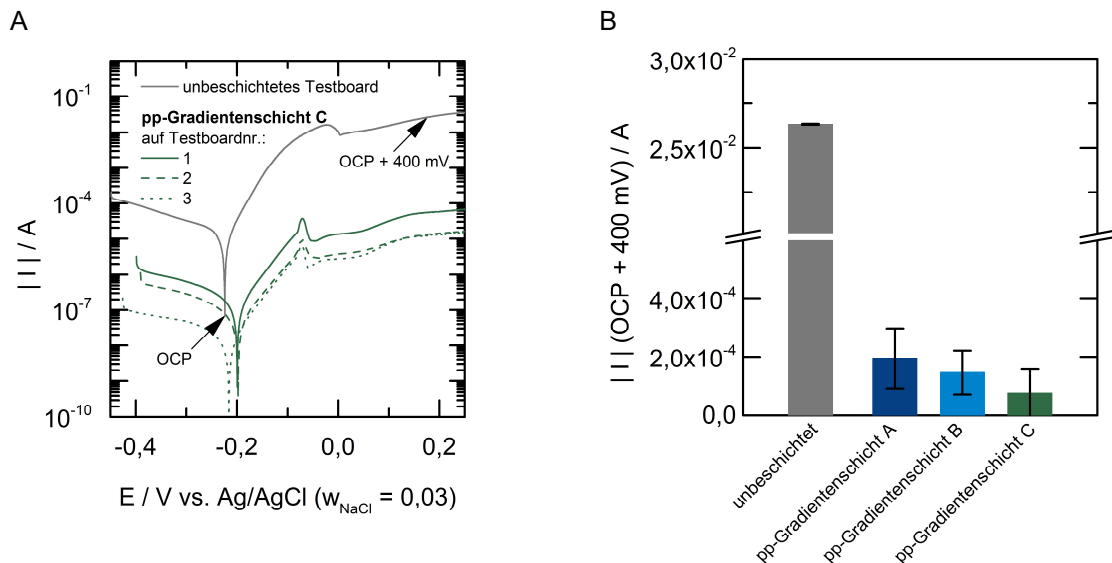


Abbildung 50: Verlauf der LSV-Messungen an drei Testboards mit pp-Gradientenschicht C (aus Position 8 des Leiterplattenmagazins) und an einem unbeschichtetem Testboard (Referenzprobe) zur exemplarischen Darstellung des OCP-Werts und des Bereiches 400 mV über diesem Wert (A). Betrag des Korrosionsstromes $|I|$ (OCP + 400 mV) für Testboards mit pp-Gradientenschichten von Typ A, B und C und für unbeschichtete Referenzproben (B). Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin/Fertigungsreaktor: Je drei Testboards (Nr. 1, 2 und 3) rechtsseitig und mittig auf den Trägern in Position 4, 6 und 8 des Leiterplattenmagazins.

In Abbildung 50 A ist ein nahezu stationärer Verlauf der LSV-Messungen (exemplarisch) dargestellt. Demzufolge ist ein Vergleich unterschiedlicher Proben/Beschichtungen mit der gewählten Methode gut möglich. Für den Messverlauf am unbeschichteten Testboard (Referenzprobe) wurde die Leerlaufspannung (OCP-Wert als Minimum des fließenden Stromes) und auch der Betrag des fließenden Korrosionsstromes ($|I|$ bei OCP + 400 mV) markiert. Die drei exemplarischen Verläufe der Messungen an pp-beschichteten Proben (Testboards mit Gradientenschicht C aus Position 8 im Leiterplattenmagazin) liegen deutlich unter dem Verlauf der ungeschützten Referenz, was auf die schützende Wirkung der Beschichtungen zurückzuführen ist. Dabei sind die prinzipiellen Messverläufe sehr ähnlich. Unter Berücksichtigung der Vielzahl möglicher Einflussgrößen (Substratbeschaffenheit und -vorbehandlung, Reproduzierbarkeit des Beschichtungsversuches und der elektrochemischen Analyse etc.) unterscheiden sich die Positionen der OCP-Werte und die Beträge der Korrosionsströme lediglich geringfügig für die drei gezeigten Proben mit pp-Beschichtung.

In Abbildung 50 B werden die Verläufe der LSV-Messungen ausgewertet. Ähnlich wie bei den Schadgastestergebnissen (Abbildung 49 B) konnte anhand der Positionen im Leiterplattenmagazin kein Trend festgestellt werden, weshalb die Mittelwerte aus jeweils neun Proben (drei nebeneinander gelagerte Testboards aus den Positionen 4, 6 und 8 im Leiterplattenmagazin) gebildet wurden. Diese Mittelwerte zeigen einen tendenziellen Verlauf zur Schutzfunktion der drei pp-Gradientenschichttypen. Im Vergleich dieser Schichten nimmt die Schutzwirkung mit Einsparung der Homogenisierungszeit (Typ B) und mit höherer Schichtdicke (Typ C) zu. Die pp-Schicht vom Typ C hat demnach die beste Schutzwirkung. Zudem ist der Korrosionsstrom an ungeschützten Proben ($26,3 \pm 0,03$ mA) deutlich stärker ausgeprägt (rund zwei Größenordnungen) als an allen 27 pp-beschichteten Proben. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen stimmen gut mit der Auswertung der Schadgastests (Abbildung 49 A) überein, sodass die Schutzwirkung dieser Beschichtungen bestätigt werden konnte.

Ebenso wie bei den Schadgastests wurde versucht, die Schutzwirkung der pp-Schichten mit der Wirkung zweier Schutzlacke zu vergleichen. Dazu wurden mit derselben elektrochemischen Methode je drei Proben des referenzierten PU-Alkydharzlackes (Abbildung 51 A) und des Silikonharzlackes (Abbildung 51 B) analysiert.

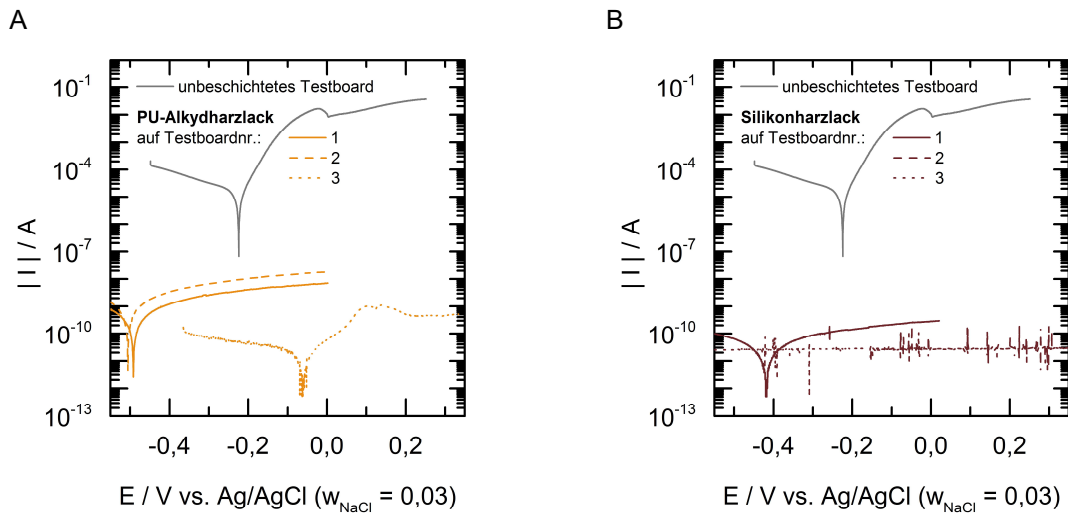


Abbildung 51: Verlauf der LSV-Messungen an drei Testboards mit PU-Alkydharzlack (A) und mit Silikonharzlack (B) sowie einem unbeschichteten Testboard (Referenzprobe).

Beide Diagramme der Abbildung 51 zeigen, dass die LSV-Messungen an den lackierten Proben mit der ausgewählten Methode teilweise nicht möglich waren. Auf Grund der rund 100-fach dickeren Materialstärke der Lackschichten und des damit einhergehenden Widerstandes liegt das Messsignal (Silikonharzlack-Probe 1 und 2) im Bereich des Untergrundrauschens. Die Schichtdicke der Lackproben ist höchstwahrscheinlich auch die Ursache dafür, dass der messbare Korrosionsstrom an allen weiteren Proben deutlich unter den Werten der pp-beschichteten Prüflinge liegt. Insbesondere in Abbildung 51 A (Silikonharzlack) zeigen die Wiederholungsmessungen jedoch deutliche Unterschiede beim Korrosionsstrom. Aus diesem Grund und weil die Leerlaufspannung mit dem entsprechenden Wert 400 mV über dem OCP teilweise nicht zu ermitteln waren, wurde auf eine weitere Auswertung der Messkurven (wie in Abbildung 50 B) verzichtet.

In Folge dieser Messergebnisse (Abbildung 51) mussten für zukünftige elektrochemische Untersuchungen an lackierten Prüflingen Anpassungen getroffen und überprüft werden. Für LSV-Messungen außerhalb des Untergrundrauschens könnten entweder die Schichtdicken der Lacke reduziert werden, oder es müsste die Messmethode verändert werden (Anpassung der Elektrolytlösung oder Einsatz eines extrem hochauflösenden Potentiostaten).

Eine weitere Motivation zur Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen war es, die Korrosionsströme an pp-beschichteten Testboards nach den Schadgasauslagerungen zu ermitteln und diese Ergebnisse mit den Werten der unbelasteten Proben zu vergleichen (Abbildung 52). Dabei sind mögliche Effekte zu beachten, welche die Messergebnisse dieser Untersuchungen – auf Grund der Schadgasvorbeanspruchung – verfälschen können. So ist z. B. eine Oberflächenpassivierung oder auch ein Austrag des Kupfers durch die Einwirkung der Schadgase möglich. Im Allgemeinen gilt dabei, dass die Korrosionsströme umso geringer sind, je weniger freiliegendes Cu-Material vorhanden ist.

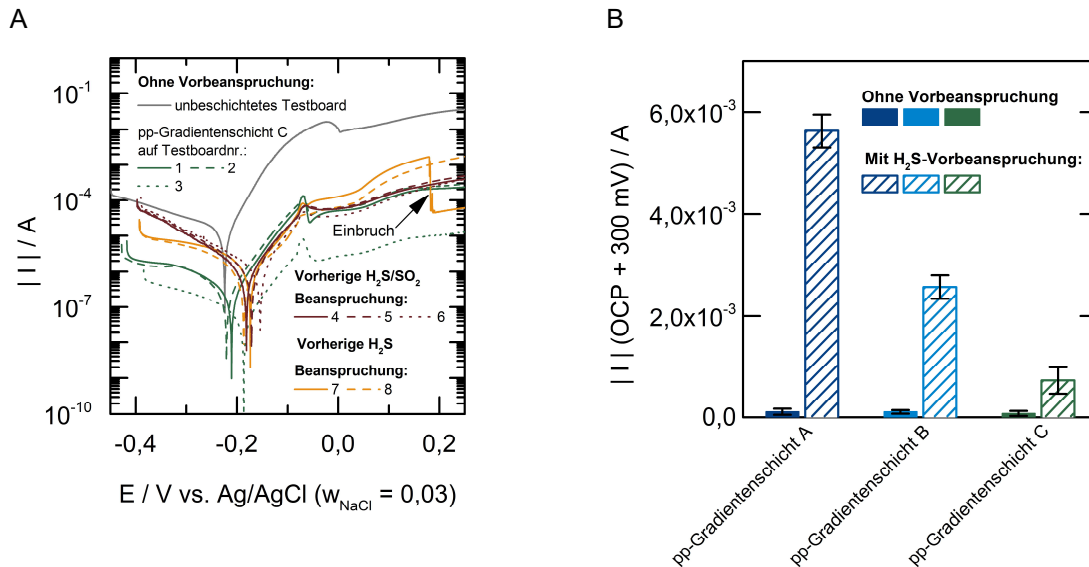


Abbildung 52: Verlauf der LSV-Messungen an Testboards mit pp-Gradientenschicht C – ohne und mit Vorbeanspruchung im Einzelgastest (H₂S) oder im Zweikomponenten-Schadgastest (H₂S und SO₂) – sowie an einem unbeschichteten Testboard (Referenzprobe) ohne Schadgas-Vorbeanspruchung (A). Betrag des Korrosionsstromes $|I|$ (OCP + 300 mV) für Testboards mit pp-Gradientenschichten von Typ A, B und C – jeweils ohne und mit Vorbeanspruchung im H₂S-Einzelgastest – (B). Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin/Fertigungsreaktor: Je zwei/drei Testboards (Nr. 1, 2 und 3) rechtsseitig und mittig auf den Trägern in Position 4 des Leiterplattenmagazins.

Mit Abbildung 52 A soll stichprobenartig überprüft werden, ob der Verlauf der LSV-Messungen an Testboards mit pp-Gradientenschicht C (aus Position 4 des Leiterplattenmagazins) durch eine Schadgas-Vorbeanspruchung (Einzel- oder Mischgastest) beeinflusst wird. Die Messkurven der unbeanspruchten Proben 1 und 2 verlaufen sehr ähnlich. Abweichend davon weist die dritte unbeanspruchte Probe einen Verlauf mit geringerem Korrosionsstrom auf. Mit drei vorkonditionierten Proben (Nr. 4-6) aus dem Zweikomponenten-Schadgastest (H₂S und SO₂) wurden ähnliche Korrosionsströme (im Bereich 300 mV bis 400 mV über der Leerlaufspannung) gemessen, wie bei den unbeanspruchten Proben 1 und 2. Im Gegensatz dazu liegen die Korrosionsstrom-Vergleichswerte nach reiner H₂S-Exposition höher. Da teilweise ein Einbruch des Korrosionsstromes bei 400 mV über der Leerlaufspannung beobachtet wurde, sind in der nachfolgenden Auswertung die Korrosionsströme 300 mV über dem OCP-Wert erfasst worden.

Dementsprechend werden in Abbildung 52 B die Beträge der Korrosionsströme an Testboards mit den unterschiedlichen pp-Gradientenschichttypen aufgetragen und die Auswirkungen des H₂S-Einzelgastests überprüft. Dabei steigt in allen Fällen der Korrosionsstrom durch Vorkonditionierung an. Es ist also von einer verminderten Schutzwirkung auszugehen. Auch an dieser Stelle konnten die zuvor beobachteten Trends wiederholt bestätigt werden. Diese stimmen sowohl mit den zuvor beschriebenen Erkenntnissen aus Abbildung 50 B als auch mit der Schadgastestausswertung (Abbildung 49 A) überein. Demnach bietet der pp-Gradientenschichttyp C die beste und Typ B die zweitbeste Schutzwirkung.

6.3.3 Schichtbeständigkeit und thermohydrolytische Klimatests

Zur weiteren Überprüfung der Schutzwirkung und Beständigkeit der Gradientenschichten wurden ausgewählte thermohydrolytische und -mechanische Klimatests durchgeführt, die für eine Evaluation von Elektronik-Schutzschichten gängig sind. Details zu den Testbedingungen können dem Kapitel 4.5.1 entnommen werden.

Beginnend mit einem zehntägigen 40/93-Test (40°C und 93 % r. F.) werden nachfolgend in Abbildung 53 die am D-Kamm gemessenen Oberflächenwiderstände von beschichteten Testboards (Gradientenschicht A) dargestellt. Während der Auslagerung in der Klimakammer wurden die Proben mit 50 V DC beansprucht. Dabei wurden die Testboards aus den Positionen 1-4 und 5-8 (rechtsseitig am Träger) jeweils in einem Probenhalter zusammengefasst, sodass bei der Bestimmung der Oberflächenwiderstände jeweils Mittelwerte errechnet und eine Gegenüberstellung ermöglicht werden konnte.

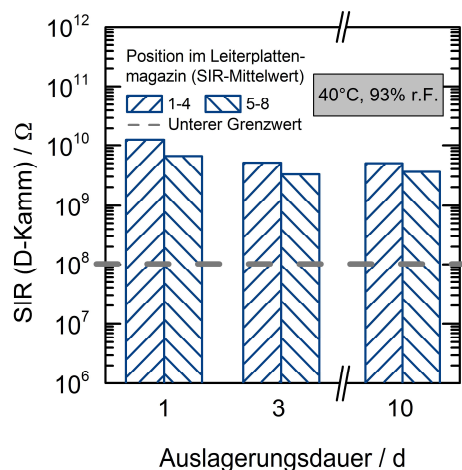


Abbildung 53: Oberflächenwiderstände am D-Kamm beschichteter IPC-Testboards (Gradientenschicht A) während einer 40/93-Auslagerung (B). Es wurde der Mittelwert aus je 4 Boards gebildet. Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin: Testboards rechtsseitig und mittig auf Träger.

Die Oberflächenwiderstände (SIR) wurden dabei nach einem Tag sowie nach drei und zehn Tagen Probenauslagerung in der Klimakammer bestimmt. Vorgegebene Zielsetzung war es, die definierte Ausfallgrenze von 100 M Ω nicht zu unterschreiten. Im Betrachtungsbereich liegen alle Messwerte deutlich über der Ausfallgrenze. Für beide Mittelwerte wurde zudem beobachtet, dass die Oberflächenwiderstände mit zunehmender Auslagerungsdauer nur geringfügig sinken. Die SIR-Werte lagen dabei immer im Bereich zwischen $10^9 \Omega$ und $10^{10} \Omega$. Tendenziell wurden mit den Proben, welche in den Positionen 1-4 im Leiterplattenmagazin beschichtet wurden, leicht höhere SIR-Werte ermittelt als mit den Proben aus den Positionen 5-8. Dies könnte zum einen als Schwankungs-/Fehlerbereich der Versuchsdurchführung oder auch als Hinweis auf Beschichtungsungleichmäßigkeiten gewertet werden. In Bezugnahme auf die Ergebnisse der Schadgastests (Abbildung 49 B) konnten jedoch keine Rückschlüsse auf eine bevorzugte Position im Leiterplattenmagazin gezogen werden. Die x/y-Position der Testboards (Abbildung 59) war dabei auf allen Trägerplatten gleich. Die erarbeiteten Ergebnisse zeigen also, dass bereits mit Gradientenschicht A eine hohe Schutzwirkung erreicht wird, sodass beschichtete Proben (D-Kämme der IPC-Testboards) eine sehr gute Beständigkeit – gegenüber hoher relativer Luftfeuchtigkeit, gepaart mit elektrischer Beanspruchung – aufweisen.

In einer Verschärfung der Prüfbedingungen sollte überprüft werden, inwieweit die pp-Schichten mit der Schutzwirkung der bereits genannten Lacke konkurrieren können. Dabei wurden die beschichteten Prüflinge 50 Tage lang im 60/95-Test (60°C und 95 % r. F.) mit 50 V DC beansprucht (Abbildung 54). Beim Vergleich der Schutzwirkung unterschiedlicher Prüflinge ist auch hier wieder der Brückenschlag zu den Schadgastestergebnissen möglich. Zur Probenvorkonditionierung wurden Temperaturschocks (-55°C/+90°C; 100 Zyklen) durchgeführt, sodass der 60/95-Test als Folgeprüfung zu sehen ist.

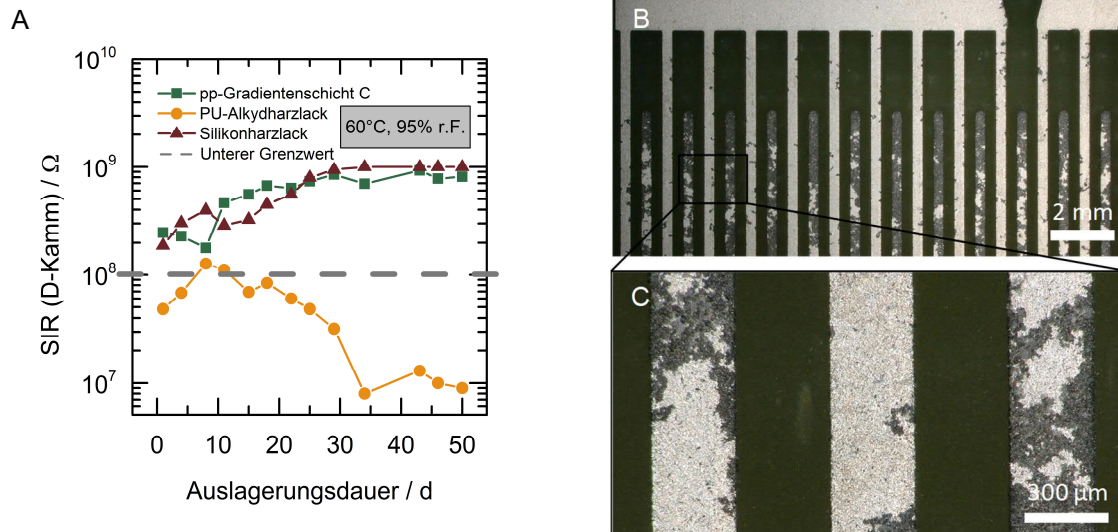


Abbildung 54: Oberflächenwiderstände am D-Kamm von beschichteten IPC-Testboards während einer 60/95-Auslagerung als Folgeprüfung nach Temperaturschocktests (A). Mikroskopaufnahmen ungeschützter Proben nach Abschluss der Auslagerungen (B & C). Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin: Testboards rechtsseitig und mittig auf Träger.

In Abbildung 54 ist der zeitliche Verlauf der SIR-Werte von drei unterschiedlichen Probentypen aufgetragen. Dabei zeigen die Testboards, welche mit der pp-Gradientenschicht-C beschichtet wurden, ein ähnliches Verhalten, wie die Boards mit Silikonharzlack. Die Messwerte dieser Probentypen liegen alle oberhalb des kritischen Grenzwertes, wobei die gemessenen Werte im zeitlichen Verlauf leicht ansteigen. Dem gegenüber stehen die zeitlich sinkenden Werte der Probenkörper mit Alkydharzlack, die zumeist unterhalb der vorgegebenen Ausfallgrenze verlaufen. Die Teilabbildungen B und C zeigen anhand von LIM-Aufnahmen den chemischen Angriff (Korrosion) an den verzinnten D-Kammstrukturen (ohne zusätzliche Lack- oder pp-Beschichtung), welcher durch die klimatischen Bedingungen und die elektrische Beanspruchung hervorgerufen wurde. Dabei ist von Redoxreaktionen zwischen Anode und Kathode auszugehen, wobei an der Minuspol-Kammstruktur die stärkere Korrosion zu beobachten ist (Elektronenflussrichtung). Mit den nachfolgenden Mikroskopaufnahmen der lackierten und pp-beschichteten Prüflinge soll überprüft werden, ob die SIR-Messergebnisse in Korrelation zu den sichtbaren Änderungen an den Kammstrukturen (Abbildung 55) stehen.

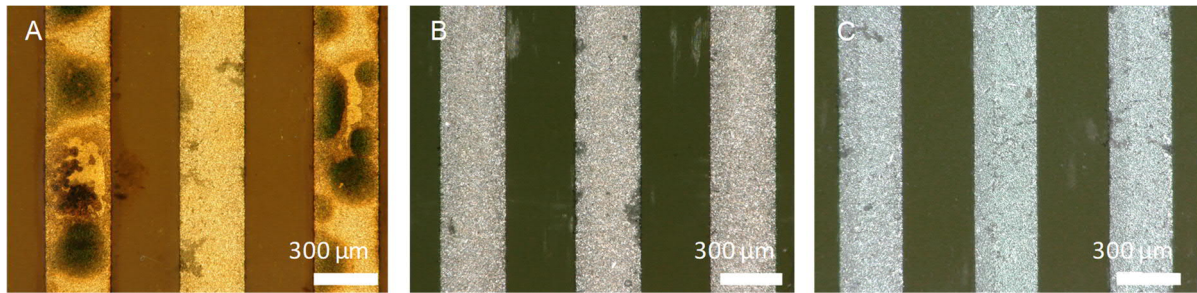


Abbildung 55: LIM-Aufnahmen von ausgelagerten IPC-Testboards (D-Kammstrukturen) mit PU-Alkydharzlack (A), Silikonharzlack (B) und pp-Gradientenschicht C (C) nach Temperaturschocks und dem 60/95-Test (50 V DC).

Nach Abschluss der Folgeprüfung zeigen insbesondere die Kammstrukturen mit PU-Alkydharzlack visuelle Veränderungen (schwarze Stellen in Abbildung 55 A), welche als Hinweis auf eine Unterwanderung und somit als unzureichende Anbindung der Beschichtung an das Substrat gewertet werden kann. Die ungenügende Schichtbeständigkeit wurde vermutlich durch thermomechanischen Stress (T-Schocks) hervorgerufen. Entgegengesetzt dazu zeigen die Leiterbahnkämme, welche durch den Silikonharzlack (Abbildung 55 B) oder durch die pp-Beschichtung (Abbildung 55 C) geschützt werden, diese Unterwanderungserscheinungen nicht. Insbesondere die pp-beschichteten Kämme sind nahezu ohne Korrosionserscheinungen. Die dargestellten Mikroskopaufnahmen stehen folglich im Einklang mit den gemessenen SIR-Werten, die eine sehr gute Schutzwirkung der untersuchten pp-Schicht in den durchgeführten Klimatests gezeigt haben.

Die Kombination aus thermomechanischer/-hydrolytischer und elektrischer Belastung der Proben scheint also insbesondere für Testboards mit einer dünnen pp-Gradientenschicht sowie für Boards mit Silikonharzlack unproblematisch zu sein. Demnach wurde der referenzierte Silikonharzlack mit guten Ergebnissen im 60/95-Klima und mit vergleichsweise schlechten Ergebnissen im Schadgas getestet. Für den PU-Alkydharzlack wurde ein umgekehrtes Verhalten beobachtet. Im Vergleich dazu zeigten die sehr viel dünneren pp-Schichten, welche nach dem Gradienten-Konzept abgeschieden wurden, in allen durchgeführten Applikationstests größtenteils sehr gute Ergebnisse (hohe Schutzwirkung).

6.4 Fazit und Erkenntnisse

Die erarbeiteten Ergebnisse, welche in diesem Kapitel vorgestellt wurden, beziehen sich vornehmlich auf die Schicht- und Prozessentwicklung am Fertigungsreaktor. Ein Vergleich mit dem Abscheideverhalten im Modellreaktor sollten Ansätze für allgemeingültige Wachstumscharakteristika der HMDSO-basierten Schichten liefern.

Dabei hat sich herausgestellt, dass die technische Übertragbarkeit der Modellreaktor-Erkenntnisse auf den Spalt-Effekt beschränkt ist. Bei diesem Effekt werden Substrate, die der Arbeitselektrode in geringem Abstand direkt gegenüberliegen (schmale Spaltbreite), kaum beschichtet. Hierbei wird eine Verknappung der schichtbildenden Spezies im Spalt als wahrscheinlichste Ursache für die geringen Abscheideraten angenommen. Im Gegensatz zum Modellreaktor ist die E-Feldausbreitung und auch die Strömungsführung im Fertigungsreaktor nicht-ideal. Die Einschubrillen des Leiterplattenmagazins, welche ursprünglich nur als Transportmittel gedacht waren und normalerweise keine strömungsoptimierenden Aussparungen besitzen, erzeugen dabei ein Hindernis für die vertikale Durchströmung des Fertigungsreaktors. Die Strömungstauunkte (flächig geschlossene Einschubrillen) sind als Ursache für die geringen Abscheideraten im Übergangsbereich zwischen Staupunkt und Substrat identifiziert worden.

Zum Aufbau von pp-Schutzschichten nach dem Gradienten-Konzept wurde im Wesentlichen die eingespeiste O_2 -Menge schrittweise reduziert, sodass die C_yH_z -Bestandteile des Präkursors in Richtung der Schichtoberflächen zunehmend erhalten geblieben sind (Korrelation von FTIR-Analysen und zunehmenden H_2O -Benetzungswinkeln). Durch die konsekutive Abscheidung einzelner Schichten konnte so die Zusammensetzung der mehrlagigen HMDSO/ O_2 -Schutzschichtsysteme schleichend angepasst werden. REM-Aufnahmen zeigten durchgängig geschlossene Schichten, die selbst nach thermomechanischer (T-Schocks) und thermohydrolytischer (60/95-Test) Belastung keinerlei Anzeichen auf kritische Schichtspannungen zeigten. Die Untersuchungen mit pp-beschichteten Testleiterplatten zeigten zudem, dass die poröse Oberfläche des FR4-Materials den gewünschten Effekt der hydrophoben Schichtoberfläche verstärkt ($R_a > d_{pp-Schicht}$), sodass hier Benetzungswinkel von rund 115° erreicht wurden. Mit konventionellen Lackierprozessen nach dem Stand der Technik kann weder dieser strukturelle Oberflächeneffekt ($R_a < d_{Lack}$) noch die schrittweise Anpassung der Schichtzusammensetzung erzielt werden.

Die Schutzwirkung der pp-Gradientenschichten wurde u. a. in Schadgas- und thermohydrolytischen Klimatests untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass diese Schichten einen effektiven Korrosionsschutz für Testleiterplatten darbieten. Im Vergleich zu Beschichtungen aus einem PU-Alkydharzlack und einem Silikonharzlack wurden in den Schadgas- und Klimatests ähnlich gute (z. T. sogar bessere) Widerstandsmesswerte erreicht. Diese Werte wurden zusammen mit begleitenden LIM- und REM-Aufnahmen zur Bewertung der Schutzwirkung genutzt. In der Auswertung der Schadgastests wurde – an den pp-beschichteten Leiterbahnstrukturen – der Übergangsbereich zwischen dem porösen FR4-Material und der Cu-Leiterbahn als kritische Stelle für den Korrosionsangriff identifiziert. Die Ausbildung einer kriechenden Korrosion konnte an dieser Stelle dennoch verhindert werden. An idealisierten Einzelschichten aus dem Modellreaktor wurde festgestellt, dass die C_yH_z -armen pp-HMDSO/ O_2 -Beschichtungen einen besseren Schutz vor gelösten Schadgasen bieten, als C_yH_z -reiche Schichten.

Parallel dazu wurde die Schutzwirkung der pp-Gradientenschichten in elektrochemischen Korrosionstests (LSV) bestätigt. Im Vergleich zu ungeschützten Referenzproben lag der ermittelte Korrosionsstrom ($|I|$ bei OCP + 400 mV) an den pp-beschichteten Prüflingen immer zwei Größenordnungen niedriger. Weiterhin konnten auch die Trends bekräftigt werden, welche sich schon in der Auswertung der Schadgastests abgezeichnet haben. So nimmt die Schutzwirkung mit Einsparung der Homogenisierungszeit (pp-Gradientenschicht vom Typ B) und mit höherer Schichtdicke (Typ C) zu. LSV-Messungen an Testboards, welche zuvor im H_2S -Schadgas ausgelagert wurden, haben eine deutliche Schwächung der Schutzwirkung gezeigt. Auch hierbei wurde wieder der gleiche Trend beobachtet. Die pp-Gradientenschicht vom Typ C hat demnach beste Schutzwirkung.

Die bisherigen Anwendungstests wurden an ebenen/flachen Testboards durchgeführt. In Kombination mit den bisherigen Erkenntnissen zur 3D-Beschichtbarkeit könnten diese Ergebnisse als Anknüpfungspunkte für zukünftige Arbeiten genutzt werden. Dabei sollte die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf Realbaugruppen mit unterschiedlich großen SMD-Bauteilen überprüft werden. Es wird vorgeschlagen, an den besonders schützenswerten Stellen (z. B. Anschlussbeinchen, Chipgehäuse etc.) FIB-Schnitte und REM-Aufnahmen anzufertigen sowie reale Funktionstests an den bestückten Leiterplatten durchzuführen.

7 Anwendbarkeit des Konzeptes für die industrielle Elektronikfertigung

Um dem Anspruch und der Zielsetzung dieser anwendungsbezogenen Forschungsarbeit vollständig gerecht zu werden, ist eine abschließende Bewertung der untersuchten pp-Schichten unter Berücksichtigung des neuartigen Beschichtungskonzeptes/-prozesses notwendig. Dies soll im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Konzeptes innerhalb der industriellen Elektronikfertigung erfolgen. Zuvor erarbeitete Untersuchungsergebnisse und Erkenntnisse zu identifizierten Herausforderungen, welche für einen Fertigungs- und Dauerbetrieb der verwendeten Prototypenanlage zu erwartet sind, werden an dieser Stelle zusammengefasst. Diese Grundlage kann für zukünftige Arbeiten herangezogen werden, um festgestellte Problemstellungen zu lösen.

7.1 Herausforderungen und Lösungsvorschläge für den Fertigungsbetrieb

Die ursprüngliche Herausforderung bestand darin, die ND-Plasmapolymerisation prinzipiell für automatisierte und bereits bestehende Produktionslinien der Leiterplatten-Fertigung zugänglich zu machen. Hieraus entstand (bereits vor dieser Arbeit) der Ansatz bzw. das rechtlich geschützte Verfahren und die Vorrichtung zur Beschichtung von Platinen [13]. Die vorliegende Forschungsarbeit knüpft an diesen Grundgedanken an.

Einerseits wird durch die Verwendung standardisierter Leiterplattenträgermagazine im Beschichtungsraum der (Prototypen-/Fertigungs-)Anlage die gewünschte Verfügbarkeit geschaffen, andererseits resultieren aus diesem Anlagen- und Verfahrenskonzept neue Herausforderungen, welche zuvor nicht untersucht wurden und somit die Grundlage dieser Arbeit darstellen. Folglich wurde sowohl eine Anlagen- und Prozessvalidierung als auch eine grundlegende Schutzschichtuntersuchung und -entwicklung durchgeführt. Da die Anlage zukünftig nicht nur für Versuchs-, sondern auch für Fertigungszwecke zur Verfügung stehen soll, ist darüber hinaus eine kritische Bewertung des Gesamtkonzeptes (im Hinblick auf die Dauerbetriebseigenschaften) notwendig.

Nachfolgend wird also eine Wertung der wichtigsten Herausforderungen, welche für den Einsatz in der Elektronikfertigung erwartet werden, vorgenommen. Vor allem der thermische Eintrag (über die Arbeitselektrode), die inhomogene Substratbeschichtung, die parasitäre Beschichtung von Wandungen und Elektrodensegmenten sowie die damit verbundene potenzielle Partikelbildung wurden bislang als besonders kritische Begleiterscheinungen gesehen, zu welchen teilweise technische Lösungsansätze vorgestellt werden.

Homogenität von Schichtwachstum und -zusammensetzung

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass die Schichtzusammensetzung maßgeblich durch die Prozessgase, aber auch durch die weiteren Einstellparameter beeinflusst wird. In einem Modellversuch zur Beschichtung eines großflächigen Substrates (Abbildung 27 auf Seite 66) wurde festgestellt, dass sich die chemische Zusammensetzung trotz Schichtdickenungleichmäßigkeiten nicht signifikant ändert. Im Allgemeinen ist eine Inhomogenität der Schichtdicken auf dem Substrat insbesondere für die Gebrauchseigenschaften in Anwendungstests (z. B. Schadgastest) kritisch zu bewerten.

Mit ausführlichen Versuchsreihen am Fertigungsreaktor (Kapitel 6.1) konnten drei wesentliche Einflussfaktoren identifiziert werden, welche die Homogenität des Schichtwachstums an einem Substrat beeinflussen. Dabei ist das Substrat selbst – genauer gesagt die Substratgeometrie –

ein zentraler Faktor, der sich auf die Abscheideraten auswirkt. Da die Substrate im Fertigungsreaktor räumlich zwischen den AE-Segmenten beschichtet werden, ist die Substratposition bzw. der Abstand zur Arbeitselektrode eine zu berücksichtigende Größe für die zukünftige Prozessplanung. Zur Beschichtung von 3D-Bauteilen auf einer Platine sollte ein Mindestabstand von 20 mm zur gegenüberliegenden Arbeitselektrode eingehalten werden, um reduzierte Abscheideraten zu vermeiden (Kapitel 6.1.2). Abbildung 1 (Seite 3) zeigt, dass die zu schützenden Bereiche (Anschlussbeinchen und -pads etc.) auf einer realen Leiterplatte zumeist in geringem Abstand bzw. direkt auf der Basisplatine lokalisiert sind. 3D-Bauteile müssen also hauptsächlich am Anschlussbereich zur Leiterplatte mit einer zusätzlichen Beschichtung geschützt werden und sind ansonsten durch das Gehäuse vor korrosiven Umwelteinflüssen gesichert.

Weiterhin ist die Ausbreitung des E-Feldes und die Strömungsführung im Fertigungsreaktor als nicht-ideal anzusehen. Experimentelle Untersuchungen zur Strömungsführung (Kapitel 6.1.3) haben gezeigt, dass die Auflagefläche der Platinen im konventionellen Trägermagazin (Rillplatte) ein Hindernis für die vertikale Durchströmung des Reaktors darstellt, welches sich negativ auf das Schichtwachstum auswirkt. Zur verbesserten Beschichtung (höhere Abscheideraten) der kritischen Substrat-Randbereiche im näheren Staupunktbereich wird die Verwendung eines strömungsoptimierten Leiterplattenmagazins vorgeschlagen. Dieses sollte einfache Aussparungen besitzen, sodass die Auflageflächen der Platinen minimiert und eine vertikale Durchströmung des Reaktors nicht behindert wird.

Thermischer Energieeintrag

Durch die kapazitiv-gekoppelte Arbeitselektrode wird primär elektrische Energie zur Plasmaerzeugung, aber begleitend dazu auch Wärme, in das betrachtete System (Plasmareaktor) eingebracht. Es wurde beobachtet, dass sich mit steigender Prozess-/Plasmabeschichtungsdauer sowohl die Elektroden-, aber auch die Substrattemperatur, erhöhen. Im Betrachtungsbereich (Kapitel 6.1.1) konnte ein linearer Temperaturanstieg am Substrat ermittelt werden. Insbesondere für einen angedachten Prozessdauerbetrieb der Anlage sollten die Temperaturverhältnisse im Reaktor regulierbar sein, um eine ungewollte Änderung der Beschichtungsrahmenbedingungen und auch eine Schädigung temperaturempfindlicher PCB-Bauteile zu vermeiden. Demzufolge wird eine aktive Kühlung der Arbeitselektrode vorgeschlagen. Dies könnte am einfachsten mittels flüssigkeitsdurchströmten Kühlkanälen (in der Elektrode) realisiert werden. Die Abbildung 57 (Seite 134) zeigt ein mögliches Konzept der kühlbaren Arbeitselektrode. In einem idealen Fertigungsreaktor sollte zudem auch die Temperatur des Reaktorgehäuses reguliert werden können. Durch diese Kühl- und Heizmöglichkeiten könnten Temperaturgradienten im Reaktor minimiert und die entsprechenden Anlagenteile bereits vor einer Schichtabscheidung vorkonditioniert werden. Um eine zeitlich konstante Elektroden- und Gastemperatur zu erreichen, wäre zudem eine entsprechende Mess-, Steuer- und Regelungstechnik für den Kühlkreislauf notwendig, die im vorhanden Fertigungsreaktor nachgerüstet werden könnte.

Für tiefergehende experimentelle Untersuchungen wird an dieser Stelle vorgeschlagen, den thermischen Eintrag über die Elektrode in-situ mittels Thermoelemente zu erfassen. Ex-situ könnten die Temperaturverhältnisse mittels kalibrierten IR-Thermokameras abgebildet werden. Abschließend könnten Untersuchungen zum Schichtwachstum und zur chemischen Zusammensetzung – unter Konstanzhaltung der Arbeitselektrodentemperatur – durchgeführt und mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. Zudem ist der angesprochene Temperaturgradi-

ent zwischen der kapazitiven Elektrode und dem Reaktorgehäuse eine kaum untersuchte, mögliche Einflussgröße. Untersuchungen zur thermischen Vorkonditionierung des Substrates (Kühlen und Heizen) würden diese Versuchsreihen ergänzen.

Parasitäre Beschichtungen und Partikelbildung

Die Beschichtung von Wandungen und Einbau-/Einschubteilen im Inneren des Reaktors ist im Allgemeinen eine unerwünschte und unvermeidliche Begleiterscheinung aller CCP-Beschichtungsprozesse, die in der Literatur nur sehr selten thematisiert wird. Diese Form der Abscheidung wird als „parasitär“ bezeichnet [44] und betrifft hauptsächlich die aktive Arbeitselektrode. Auch freiliegende Wandungen, welche als elektrische Masse fungieren können, wären hiervon stark betroffen. Die Innenseite des Fertigungsreaktors war während der dargestellten Versuche daher vollständig mit PTFE-Platten ausgekleidet. Grundsätzlich nimmt die Dicke der parasitären Abscheidung mit zunehmender Beschichtungsdauer stetig zu, wodurch sich die Rahmenbedingungen des Plasmaprozesses ändern können. Die nachfolgenden Bewertungen zur parasitären Schichtbildung basieren auf Versuchsbeobachtungen am Fertigungsreaktor. Hierbei ist eine differenzierte Wertung, entsprechend der einzelnen Bauteile im Reaktor notwendig.

Am wenigsten kritisch wird die Beschichtung des Leiterplattenträgermagazins gesehen. Das verwendete Magazin besteht größtenteils aus Kunststoffplatten, die als Verschleißteile in regelmäßigen Abständen erneuert werden können. Anders als im experimentellen Versuchsbetrieb der Anlage (Verwendung eines einzelnen Magazins), sind innerhalb einer industriellen Elektronikfertigung sehr viele Magazine im Umlauf. Dementsprechend wird die unkritische Benutzungsdauer stark verlängert.

Die PTFE-Verkleidung der Reaktorblock-Innenwandungen hat im Wesentlichen zwei Funktionen. Primär soll sie die metallischen Wandungen abdecken, sodass diese nicht direkt als GND-Elektrode funktionieren. In Folge daraus reduziert sich auch die parasitäre Schichtbildung drastisch und ist somit als unkritisch zu betrachten. Während des gesamten dreijährigen Versuchsbetriebes der Anlage konnte keine signifikante Auswirkung festgestellt werden, welche auf diese sehr schwache parasitäre Beschichtung der Verkleidung zurückzuführen wäre.

Mit Hinweis auf die grundlegenden Untersuchungen am Modellreaktor (Kapitel 5.3.1) wurde festgestellt, dass eine GND-Elektrode deutlich weniger stark beschichtet wird als die Arbeitselektrode. Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben ist, waren im Fertigungsreaktor lediglich die Gasauslassöffnungen teilweise frei liegend, sodass diese unter bestimmten Umständen als GND fungieren konnten. Da diese Öffnungen im Bereich der Absaugung liegen, werden Abplatzungen der parasitären Beschichtungen an dieser Stelle direkt abtransportiert.

Folglich ist die Arbeitselektrode das einzige Bauteil im Reaktor, welches im Prozessdauerbetrieb stark von einer parasitären Beschichtung betroffen ist. An dieser metallischen Elektrode werden die höchsten Abscheideraten im Reaktor erreicht. Im experimentellen Versuchsbetrieb der Anlage wurden die einzelnen AE-Segmente manuell vor/nach jedem Versuch mit einem Zellstoffvlies von Partikeln befreit und in regelmäßigen Abständen demontiert und mechanisch gereinigt. Die mechanische Reinigung (Bürsten, Abschleifen etc.) ist im Allgemeinen mit einem hohen Zeit- und Kostenaufwand verbunden, bei dem die Arbeitssicherheit (Staubbelastung) gewährleistet werden muss. Innerhalb einer hochautomatisierten Elektronikproduktion sind die manuellen Arbeitsschritte höchstwahrscheinlich als Ausschlusskriterium für die Anwendbarkeit des untersuchten Verfahrens zu werten. Eine weitere Instandhaltungsmethode wurde im Mo-

dellreaktor angewendet. Hier wurden die Alublech-Elektroden nach einer definierten Beschichtungsdauer erneuert. Die Nutzung von Wechselelektroden (externe Reinigung oder Ersatz) wird durch den nicht-automatisierten Zusatzaufwand (v. a. für eine aktiv gekühlte Elektrode) im industriellen Fertigungsbetrieb allerdings auch wieder als nicht praktikabel bewertet.

Die automatisierbaren Reinigungsverfahren nach dem Stand der Technik nutzen Prozessgase (CF_4 , SF_6 etc.), die ein stark ätzendes Plasma (HF-Bildung) erzeugen, um die parasitären Beschichtungen im inneren des Reaktors zu beseitigen. Neben der langen Stillstands-/Reinigungsdauer und der starken Belastung für alle betroffenen Anlagenteile (Pumpe, Ventile, Dichtungen etc.) sind insbesondere die erhöhten Arbeits- und Umweltschutzaufgaben sowie die zunehmende Verknappung der Ätzgase (sinkende Produktion durch F-Gase-Verordnung; Ausführlicheres auf Seite 22) inakzeptable Begleiterscheinungen für die Elektronikfertigung. Demnach sind die bisher bekannten Instandhaltungs-/Reinigungsmethoden für den geplanten Anwendungszweck unzureichend.

Zur Lösung der beschriebenen Problematik wird eine CIP-Reinigung vorgeschlagen, die durch den lokalen Einsatz von AD-Plasmatechnik am vorhandenen Anlagenkonzept umgesetzt werden kann. Energiereiche Plasmaspezies könnten dabei aus vergleichsweise kostengünstiger Druckluft oder anderen unkritischen Prozessgasen erzeugt und zum Abtrag der parasitären Schichten genutzt werden. Abgetragene Partikel sollten dabei über den Abluftanschluss der Anlage abgesaugt werden. Durch den höheren Energieeintrag wird auch ein hoher thermischer Eintrag erwartet, sodass das vorgeschlagene Verfahren insbesondere zur Reinigung der metallischen Elektrode vorgeschlagen wird. Der thermische Eintrag in die hoch-wärmeleitfähige Alu-Elektrode wird als unkritisch gesehen. Wenn zudem das Konzept der aktiv gekühlten Arbeitselektrode umgesetzt wird, kann der thermische Energieeintrag dadurch kompensiert werden. Weiterhin kann das CIP-Reinigungsverfahren durch verfahrenbare Robotertechnik vollständig automatisierbar ausgelegt werden. Dabei sollte(n) die AD-Plasmaquelle(n) nach einem Beschichtungszyklus in die Kammer geführt werden. Für das vorgeschlagene Konzept (energiereiches AD-Plasma) werden deutlich geringere Stillstands-/Reinigungszeiten erwartet, als für eine ND-Plasmareinigung mit ätzenden F-Gasen.

Die prinzipielle Machbarkeit der vorgeschlagenen AD-Plasmareinigung wurde in Vorversuchen überprüft und bestätigt. Die dazu verwendete Anlagentechnik ist in der Arbeit von Ntourmas beschrieben [44]. Zur tiefergehenden experimentellen Untersuchung der vorgeschlagenen Reinigungsmethodik wird zunächst ein Vergleich unterschiedlicher AD-Plasmasysteme – z. B. dielektrische Barriereentladung (DBE) oder Plasmadüsen – und ihrer Reinigungswirkung/-effizienz vorgeschlagen. Neben dem Abtrag unterschiedlicher pp-Schichten (Dicke, Zusammensetzung etc.) sollte zur weiteren Prozessoptimierung auch der Betriebsmodus der Hochspannungs-/Energiequelle (z. B. gepulst) sowie die weiteren Einstellparameter variiert werden, um einen optimalen Abtrag der parasitären Schichten zu erzielen. Zur Bestimmung der Schichtabtragsraten (Profilometrie und REM) und zur Untersuchung der Schichtabtragsmechanismen (FTIR, XPS etc.) könnten Metallbleche als Modellsubstrat verwendet werden. Die vom Plasma eingebrachte thermische Energie kann mittels Thermoelemente und IR-Thermokameratechnik ermittelt werden.

Die zu Beginn des Kapitels genannte Partikelbildung muss differenziert betrachtet werden. Grundsätzlich wird dabei zwischen zwei Arten der Partikelentstehung unterschieden. Zum einen könnten in einem Plasma die Partikel aus der Oligomerbildung (Gasphasenreaktionen) entstehen, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet wurde. Dabei wären in den

exemplarischen REM-Aufnahmen (Abbildung 42) Anlagerungen dieser Partikel an die pp-Schicht zu sehen. Der Einbau derartiger Partikel in pp-Schutzschichten ist auf Grund der damit verbundenen Schicht-Strukturschwächung unerwünscht. Weiterhin kann die Entstehung partikulärer Strukturen durch eine Anpassung der Einstellparameter (v. a. Prozessdruck und zudosierte Präkursormenge) reguliert werden. Die zweite Art der möglichen Partikelausprägung wird als parasitär bezeichnet und kann vereinfacht auch als Schmutzpartikel gewertet werden. Derartige Partikel entstehen vorzugsweise durch Schicht-Abplatzungen an parasitär beschichteten Reaktorteilen (Abbildung 58 auf Seite 134) und können sich als Ablagerung auf dem zu beschichtenden Substrat niederschlagen. Auch diese Form der Partikel kann die Schutzwirkung einer pp-Beschichtung stark beeinträchtigen, wie Schadgastests an beschichteten Testboards (Abbildung 46) gezeigt haben. Um die Entstehung dieser Partikel zu vermeiden und somit die Qualität und Reproduzierbarkeit der hergestellten Beschichtungen zu gewährleisten, wird eine angemessene Anlagenreinigung im Fertigungsbetrieb dringend empfohlen. Hierzu könnte das vorgeschlagene Reinigungskonzept (AD-Plasmatechnik) genutzt werden. Diese Reinigung kann entweder nach jedem Beschichtungsprozess durchgeführt werden oder es erfolgt eine individuelle Feststellung des notwendigen Reinigungsintervalls für die jeweils angewendete Beschichtungsrezeptur.

Abschließend wird eine zusammenfassende Schlussfolgerung zu den identifizierten Herausforderungen gegeben. Es sollten zunächst die beschriebenen Strömungstauspunkte (Kapitel 6.1.3) vermieden werden (Rillenplatten der PCB(A)-Magazine mit Aussparungen), um die Platinen an den kritischen Randbereichen stärker zu beschichten. Zudem ist der thermische Eintrag, insbesondere für den Prozessdauerbetrieb, durch eine aktive Kühlung der Arbeitselektrode zu kompensieren, um eine Schädigung temperaturempfindlicher Bauteile zu vermeiden und um reproduzierbare Beschichtungsbedingungen dauerhaft zu gewährleisten. Weiterhin müssen die parasitären Elektrodenbeschichtungen durch eine angemessene Reinigung rechtzeitig abgetragen werden, um die Ablagerung von Schmutzpartikeln auf dem Substrat zu verhindern. Zu den gelisteten Herausforderungen sind tiefergehende Untersuchungen entsprechend der Lösungsvorschläge notwendig.

7.2 Vergleich mit kommerziell verfügbaren Elektronikbeschichtungen

Die erarbeiteten Erkenntnisse dieser Arbeit werden nachfolgend dazu genutzt, die siliziumbasierten ND-Plasmabeschichtungen tabellarisch mit marktüblichen Elektronikschutzschichten zu vergleichen. Neben der Gegenüberstellung zu Schutzlacken und Parylene-Beschichtungen wird auch ein Vergleich zu den fluorbasierten pp-Beschichtungen gezogen. Die theoretischen Grundlagen hierzu können dem Kapitel 2 entnommen werden. Zur Darstellung von Vor- und Nachteilen der einzelnen Beschichtungssysteme werden sowohl die Anlagen- und Prozesstechnik als auch die eingesetzten Materialien (Materialeinsatz, Edukt-Verfügbarkeit etc.) und die Funktionalität der Beschichtungen selbst gewertet

Tabelle 5: Vor- und Nachteile der etablierten Elektronikschutzschichten (Lacke und Parylene) sowie der hier vorgestellten siliziumbasierten plasmapolymeren Schutzschichtsysteme (Gradientenschichten).

	Schutzlacke	Parylene (CVD)	Plasmabeschichtung (ND-PECVD)
Anlagen & Prozesse			
Prozessschritte und Zeitdauer	\sum (Auftrag, Ablüften Trocknen, Ofenhärtung) ca. 30 min (beidseitiges Lackieren) [160]	7 h – 8 h Beschichten zzgl. Maskieren, Bestücken, Entladen & Demaskieren [8]	Minuten bis Stunden, je nach Abscheiderate und -technik, sowie der geforderten Schichtdicke
Substrat-Reinigung und -Aktivierung	nur durch zusätzliche Anlagentechnik möglich	zusätzliche Plasmatechnik in Beschichtungskammer nötig	im Prozess ohne weiteres möglich
Trocknung und Härtung der Schichten	notwendig	ohne	ohne
Inlinefähigkeit	automatisiert	manuelle Reaktorbestückung	patentiertes Verfahren und Gegenstand dieser Arbeit [13]
Beschichtungskosten (Erwartungswerte)	100 % [160]	> 100 % [8]	5 % [160]
Instandhaltungsproblematik	mehrere Anlagen	parasitäre Reaktorbeschichtung	parasitäre Reaktorbeschichtung
aktuelle Anwendung	Volumenmarkt	Nischenlösung	F-Prozess: Nischen Si-Prozess: Neuartig
Edukte			
Umweltverträglichkeit	häufig VOC-haltig (40 – 60) Gew-% [5]	unkritisch	F-Edukte: kritisch Si- und C-Edukte: unkritisch
Materialaufwand	1 ml dm ⁻² [160]	(0,03 – 1) ml dm ⁻² (Annahme)	0,03 ml dm ⁻² (Erwartungswert) [160]
Abhängigkeit	Lack- und Feinchemikalienhersteller	Dimer-Hersteller	F-Edukte: Produktionslimit (F-Gas-V.) Si- & C-Edukte: Hersteller unabhängig

Beschichtungen

Schichtdicke	(0 – 250) μm ; stark schwankend [8, 160]	(5 – 25) μm [8]	(0,1 – 2) μm (Erwartungswert)
Oberflächenkonformität	geringe Spaltgängigkeit und Kantenabdeckung [8]	oberflächenkonform [8]	oberflächenkonform [9, 10]
Thermomechanische Stabilität	stark begrenzt [8]	hochbeständig [8]	geringe Stressanfälligkeit durch geringe Schichtdicken [160] und gute Substratanbindung durch Aktivierung [9]

Durch die Zusammenfassung der gesammelten Erkenntnisse (Tabelle 5) wird der Bedarf an alternativen Schutzschicht-Abscheidungsverfahren und -Materialien veranschaulicht. Die in dieser Arbeit entwickelten und untersuchten HMDSO/O₂-Gradientenschichten erweitern dabei das Spektrum der marktüblichen Schichten und auch den Stand der Technik zum Schutz von Leiterplatten. Das Potenzial zur nahtlosen Integration/Implementierung der Plasmatechnik in eine vollautomatisierte Elektronikproduktion war dabei die Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit des untersuchten Anlagen- und Verfahrenskonzeptes. Insbesondere der geringe Materialeinsatz (Kosteneinsparung), die gute Verfügbarkeit der Edukte/Präkursoren (Lieferantenunabhängigkeit) und die hohe Umweltverträglichkeit des Verfahrens (ohne F-Gase oder VOCs) machen die hier vorgestellten siliziumbasierten Schutzschichten zur aussichtsreichen Alternative. Weiterhin können im untersuchten Verfahren auch die erweiterten Möglichkeiten zur Plasmaaktivierung und -reinigung (verbesserte Substratanbindung ohne zusätzliche Anlagentechnik) sowie die stufenweise Anpassung der Schichtzusammensetzung (Gradientenschichten) vorteilhaft genutzt werden. Für die referenzierten konventionellen Verfahren stehen diese Optionen nicht ohne weiteres zur Verfügung. Ein weiterer Vorteil liegt in der hohen thermomechanischen Stabilität der pp-Schichten (geringe Stressanfälligkeit), welche auf die vergleichsweise geringen Schichtdicken zurückzuführen ist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Abscheidung von $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Einzelschichten und mehrlagiger Korrosionsschutzschichten für Leiterplatten wurde das Präkursorsystem HMDSO/ O_2 im ND-Plasma (CCP) genutzt. Dieses Plasma wurde durch die bislang wenig beachtete 40 kHz Anregungsfrequenz – statt der gängigen 13,56 MHz Frequenz – erzeugt. Unter Variation ausgewählter Einstellparameter (Beschichtungsdauer, O_2 -Eingangsvolumenstrom und eingekoppelte Leistung), von denen ein signifikanter Einfluss auf das Wachstum, die Zusammensetzung und Schutzwirkung der Schichten zu erwarten ist, wurden Untersuchungen an einem Modell- und an einem neuartigen Fertigungsreaktor für die Elektronikproduktion durchgeführt. Die chemische Schichtzusammensetzung wurde durch Auswertung von drei charakteristischen IR-Banden ($\text{R}_1\text{-OH}$, $\text{Si-(CH}_3)_n$ und Si-O-R_2) ermittelt. Darauf basierend konnte der Einfluss auf die H_2O -Benetzbarkeit der Schichten untersucht werden. Zudem stand das Schichtwachstum an unterschiedlichen Geometrien und Positionen der Substrate (Wafer und Testleiterplatten), die Schutzwirkung/Gebrauchseigenschaften der Beschichtungen in Korrosionstests und auch die Anwendbarkeit des Reaktorkonzeptes für die industrielle Elektronikfertigung im Fokus.

In orientierenden Untersuchungen am Modellreaktor wurden zeitlich sinkende Abscheideraten auf flachen Substraten an der Arbeitselektrode (GND gegenüberliegend) ermittelt. Es wurde festgestellt, dass sich die Zusammensetzung dieser idealisierten Einzelschichten (Mittelwert der Volumeneigenschaften über die gesamte Schichtdicke) mit steigender Beschichtungsdauer bzw. in Wachstumsrichtung geringfügig ändert (zunehmende Si-O-R_2 -Anteile mit Verschiebung der korrespondierenden IR-Banden in Richtung höherer Wellenzahlen, trotz konstanter $\text{Si-(CH}_3)_n$ -Bandenpositionen). Durch Variation der Einstellparameter wurde gezeigt, dass die Zusammensetzung dieser Schichten maßgeblich durch die O_2 -Zugabe und in wesentlich geringerem Ausmaß durch die eingekoppelte Leistung determiniert wird. Auf glatten Si-Wafern konnten hierbei Schichtoberflächen mit statischen H_2O -Benetzungswinkel von 80° bis 100° erzielt werden. Zusätzlich zur Substratposition und -geometrie wurde auch die Elektrodenkonfiguration (AE/GND- oder AE/AE-Setup) als Einflussgröße mit signifikanter Auswirkung auf das Schichtwachstum identifiziert und ausführlich am Modellreaktor untersucht (Kapitel 5.3.1). Generell wurden mit dem AE/AE-Setup höhere Abscheideraten erreicht als mit der AE-GND-Elektrodenkonfiguration, wobei die höchsten $\text{AR}_{\text{mittel}}$ -Werte ($> 100 \text{ nm min}^{-1}$) direkt auf der Arbeitselektrode erfasst wurden. Es wurde gezeigt, wie die Abdeckung der Arbeitselektrode – durch ein größeres Substrat – die Abscheideraten reduziert. Bei diesen Untersuchungen wurden im Zentrum eines kreisförmigen Wafer-Substrates ($d_{\text{Substratträger}} = 120 \text{ mm}$) rund 60 nm min^{-1} und am Randbereich des Substrates (in Richtung der AE-Fläche) etwa 90 nm min^{-1} abgeschieden. Trotz ungleicher Schichtdicken konnten hierbei keine signifikanten Unterschiede in der Schichtzusammensetzung festgestellt werden. Abseits davon werden die niedrigsten Abscheideraten immer dann erreicht, wenn ein Substrat in geringem Abstand (10 mm Spaltbreite) direkt gegenüber einer Elektrode positioniert ist. Zur Erklärung dieser allgemeinen Beobachtung wird die Verknappung der schichtbildenden Spezies im Betrachtungsraum als eine wesentliche Ursache gesehen. Mit einem computergestützten elektrostatischen Simulationsansatz konnte keine direkte Korrelation zu den experimentell ermittelten Abscheideraten ermittelt werden. Es ist davon auszugehen, dass die ortsabhängige Schichtbildung das Produkt mehrerer möglicher Faktoren (Kapitel 5.3.2) ist.

Die geometrischen Gemeinsamkeiten und Unterschiede des Modell- und Fertigungsreaktors werden ausführlich in den Kapiteln 4.2 und 6.1 gelistet. Daraus resultierend wurden auf Substraten (mittig zwischen zwei AE-Segmenten) im Fertigungsreaktor konstante Abscheideraten – unabhängig von der Beschichtungsdauer – ermittelt. Die technische Übertragbarkeit der Modellreaktor-Erkenntnisse beschränkt sich im Wesentlichen auf den Spalteffekt. Zur vollständigen Beschichtung von 3D-Bauelementen auf einer Platine sollte daher ein individueller Mindestabstand zur Elektrode eingehalten werden. Sollen jedoch nur die kritischen Anschlussstellen der Bauteile geschützt werden, so sind die Auswirkungen dieses Effekts vernachlässigbar. Anders als im Modellreaktor liegen im Fertigungsreaktor nicht-ideale Strömungsbedingungen vor. Zur Beschichtung kritischer, vertikal gelegener Randbereiche der Leiterplatte (Strömungstaupunkte) wird daher die Verwendung eines strömungsoptimierten Leiterplattenmagazins (Aussparungen in den Rillenplatten) empfohlen. Im Vergleich unterschiedlicher Rezepturen lagen die höchsten Abscheideraten im Fertigungsreaktor bei leicht über 40 nm min^{-1} und wurden bei maximal möglichem Leistungseintrag (800 W) oder maximaler O_2 -Zugabe (250 sccm) erreicht. Es wurde gezeigt, dass der Sauerstoff als reaktive Komponente am Schichtwachstum teilnimmt und im untersuchten System hauptsächlich strukturbildend wirkt. Eine Leistungserhöhung hingegen steigert den Umsatzgrad von HMDSO. Durch die Reduzierung der Leistung auf ein notwendiges Minimum (200 W) konnten reine pp-HMDSO-Schichten abgeschieden werden (15 nm min^{-1}), deren statischer H_2O -Kontaktwinkel leicht über 100° lagen (Erhalt von Methylgruppen des HMDSO). In Korrelation zu steigenden Benetzungswinkeln und sinkenden Abscheideraten konnte gezeigt werden, dass die Einzelschichten umso stärker durch das Vorhandensein von Methylgruppen geprägt werden (starker C_yH_z -Charakter), je weniger O_2 eingespeist wird. Basierend auf den Untersuchungsergebnissen dieser Einzelschichten, wurden drei Schutzschichtsysteme (Variation von Beschichtungs- und Homogenisierungszeit) nach dem Konzept der sog. Gradientenschichten zusammengestellt und tiefergehend betrachtet. Beginnend mit einer Oberflächenaktivierung und SiO_x -ähnlichen Sperrschicht wurde der C_yH_z -Anteil der $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten stetig erhöht, sodass insbesondere auf dem zerklüfteten Leiterplattenmaterial stark hydrophobe Schichtoberflächen (115°) erzielt wurden. Sowohl die stufenweise/in-situ Änderung der Schichtzusammensetzung als auch die Nutzung der Substratmorphologie – zur Verstärkung der Schichthydrophobie (verbessertes Abtropfverhalten) – können von den rund 100-fach dickeren Schutzlacken nicht genutzt werden. Weiterhin zeigten exemplarische REM-Aufnahmen durchgängig geschlossene pp-Schichtverbunde (glatte Schichtoberflächen auf Si-Modellsubstraten) ohne erkennbare Einzelschichten oder Partikeleinschlüsse, sodass in Schadgastests mit H_2S und SO_2 kriechende Korrosion vollständig verhindert wurde. In stark vergrößerten LIM- und REM-Aufnahmen waren sehr wenige parasitäre Partikelanlagerungen erkennbar, die zusätzlich zur Kante zwischen Leiterbahn und FR4-Basismaterial als Schwachstellen für den Angriff gelöster Schadgase (Mikroklima) identifiziert wurden. Die Widerstandsänderungen der pp-beschichteten Leiterbahnen betrug in H_2S -Einzelgastests trotzdem nur $\leq 1 \%$, sodass die Schutzwirkung von zwei Gradientenschichten besser war, als die eines rund 100-fach dickeren Silikonharzlackes. Im Mischgastest schützten diese beiden Schichttypen die Leiterbahnen ebenso gut vor Korrosion wie ein etablierter PU-Alkydharzlack. Der referenzierte Silikonharzlack wurde mit guten Ergebnissen im thermohydrolytischen Klima (50 Tage, 50 V und 60°C bei 95 % r. F.) und mit vergleichsweise schlechten Ergebnissen im Schadgas getestet. Für den PU-Alkydharzlack wurde ein umgekehrtes Verhalten beobachtet. Im Vergleich dazu konnten die sehr viel dünneren Gradientenschichten in allen durchgeführten Schadgas- und Klimatests einen sehr hohen Korrosionsschutz darbieten (hohe thermomechanische und -hydrolytische Schichtbeständigkeit). Die pp-beschichteten Testleiterplatten waren sowohl nach

einem 40/93-Klimatest als auch nach dem fünfzigstägigen 60/95-Klimatest ohne visuelle Veränderung, wobei die SIR-Werte während der Auslagerungen deutlich über der Ausfallgrenze von $10^8 \Omega$ lagen. Weiterhin wurde die Schutzfunktion der pp-Gradientenschichten in elektrochemischen Korrosionstests (*linear sweep voltammetry*) bestätigt und es wurden zuvor beobachtete Trends bekräftigt. Demnach nimmt die Schutzwirkung (geringerer Korrosionsstrom) mit Einsparung der Homogenisierungszeit und mit höherer Schichtdicke zu. Zusammenfassend konnte also der Stand der Technik bzw. das Spektrum der *conformal coatings* um ein alternatives Beschichtungsverfahren und -material zum effektiven Korrosionsschutz von Leiterplatten erweitert werden.

Zur voll-automatisierten Anwendbarkeit der Fertigungsanlage, innerhalb der industriellen Elektronikproduktion, wurden Konzepte (Reinigung und Kühlung der Arbeitselektrode) für den Prozessdauerbetrieb erarbeitet. Im Vergleich zu Leiterplatten-Beschichtungsprozessen nach dem Stand der Technik liegen die identifizierten Vorteile des untersuchten Verfahrens im geringeren Materialeinsatz, der sehr guten Eduktverfügbarkeit (Kostenreduzierung und Unabhängigkeit von Lieferanten), der hohen Umweltverträglichkeit (ohne F-Gase und VOC-frei) sowie der Möglichkeit zur inline-Reinigung und -Aktivierung von Leiterplatten ohne zusätzliche Anlagentechnik. Um das Anlagenkonzept zukünftig in der Elektronikfertigung zu etablieren, müssen die hier erarbeiteten Erkenntnisse auf reale Baugruppen übertragen bzw. an diesen überprüft werden. Dabei sollten reale Funktionstests und Feldversuche durchgeführt werden. Weiterhin sind tiefergehende Untersuchungen zum vorgeschlagenen Reinigungsverfahren und zur aktiven Kühlung der Elektrode sowie eine damit verbundene Erweiterung der Anlagentechnik notwendig, um die Dauerbetriebseigenschaften (24/7-Anlagennutzung) zu überprüfen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung und Beschreibung (1-5) eines Quad Flat Package (QFP) zur beispielhaften Veranschaulichung der kritischen und zu schützenden Oberflächenbereiche (A-C) eines PCBAs [14–18].	3
Abbildung 2: SMD-Mikrochip auf PCBA (A) und metallografisches Schliffbild (B) zur Visualisierung korrosionsanfälliger Spalte (C) [14].	4
Abbildung 3: Ungeschützte Cu-Leiterbahnen, die durch Reaktion mit Schadgas-Gemischen zur Ausbildung kriechender Korrosion neigen (A). REM-Aufnahme (B) mit metallographischem Querschliff (C) und fokussierter Ionenstrahlschnitt (FIB) einer Leiterbahn (D) nach 21 d Beanspruchung mit 2,11 ppm H ₂ S & 1,56 ppm NO ₂ [27].	6
Abbildung 4: Schematischer und exemplarischer Ablauf der Elektronikfertigung bzw. Leiterplattentechnik [16, 22].	7
Abbildung 5: Testleiterplatten mit kammförmigen (A) und mäanderförmigen (B) Kupferleiterbahnen auf FR4-Basismaterial zur Untersuchung von Elektronik-Schutzschichten in Klimatests [27].	12
Abbildung 6: CAP-Modell nach Yasuda zur Beschreibung allgemeiner Zustände, Reaktionswege und Wechselwirkungen beteiligter Stoffe und Phasen während der Plasmapolymersation innerhalb eines durchströmten Niederdrucksystems [51, 74, 77].	18
Abbildung 7: Ausführungsbeispiel einer dielektrischen Barriereentladung (A) sowie schematische (B) und bildliche (C) Darstellung eines atmosphärischen Plasmajets zur Oberflächenbehandlung und -beschichtung [70, 100].	20
Abbildung 8: Zwei unterschiedliche Reaktorkonzepte zur Beschichtung von PCB(A)s mittels Niederdruck-Plasmapolymersation. Mit dem Reaktorkonzept in Teilabbildung A werden Einzelsubstrate einseitig auf einer Arbeitselektrode (AE) beschichtet. Im Reaktorkonzept der Teilabbildung B werden die Substrate in speziellen Halterungen zwischen einzelnen Arbeitselektroden gelagert und beidseitig beschichtet [125].	24
Abbildung 9: R&I-Fließschema der verwendeten ND-Plasmaanlage.	33
Abbildung 10: Standard-Leiterplattenmagazin, bestückt mit acht doppelten Fertigungsnutzen (Verbund von Leiterplatten) der SIMATIC ET 200 Steuerungsmodulen (A), zum Einschub zwischen Elektrodensegmenten und Gaslanzen der Plasmakammer (B) zur dortigen Beschichtung; für die experimentelle Schicht- und Prozessentwicklung werden FR4-Platten als Substratträger verwendet (C) [13, 149].	36
Abbildung 11: Vierstufiges Prozessschaubild zur Abscheidung von Beschichtungen durch Niederdruck-Plasmapolymersation mit fakultativen Prozessschritten und zyklischen Varianten der Prozessfahrweise [149].	37
Abbildung 12: CAD-Modell (A) und bildliche Darstellungen (B und C) des Referenz-Modellreaktors mit Eingrenzung des Plasmabereiches durch Drahtgeflecht (D) und mit Elektroden-Anschluss (E und F).	39

Abbildung 13: 3D-Strukturansicht (A) und vereinfachte Darstellung einiger Molekülfragmente (C) von HMDSO (B) im Plasma [64, 134].	41
Abbildung 14: Dreielektroden-Messprinzip (A) zur elektrochemischen Untersuchung beschichteter Testleiterplatten und schematischer Aufbau der Leiterplatten mit vereinfachtem Reaktionsschema (B).....	49
Abbildung 15: REM-Aufnahmen von zwei beschichteten Si-Wafern nach einer Beschichtungsdauer $t_{\text{plasma}} = 5 \text{ min}$ (A) und $t_{\text{plasma}} = 10 \text{ min}$ (B) zur Visualisierung der inneren Schicht-Morphologie und zur Ermittlung der Schichtdicken mittels Querschnittaufnahmen (A & B). Exemplarische Draufsichtaufnahme zur Abbildung oberflächiger Schichtstrukturen auf einem sehr glatten Si-Wafer (C). Hinweise zur Modellreaktor-Rezeptur: pp-HMDSO/O ₂ , $P_{\text{max}} = 125 \text{ W}$	51
Abbildung 16: Lineares Wachstum der Schichtdicken d (A) und Verlauf der gemittelten Abscheideraten AR_{mittel} (B) als Funktion der Beschichtungsdauer t_{plasma} für eine reine pp-HMDSO-Schicht und zwei pp-HMDSO/O ₂ -Schichten mit unterschiedlichem elektrischen Leistungseintrag P . Hinweise: Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.	52
Abbildung 17: Temperaturmessung am Substratträger im Modellreaktor (A), zur Abschätzung der thermischen Plasma-Einwirkung unterschiedlicher Rezepturen/Prozessparameter und Beschichtungszeiten t_{plasma} (B). Hinweis: Temperaturerfassung immer rund 2,5 min (Spül- und Belüftungszeit) nach der Plasmabeschichtung.	53
Abbildung 18: FTIR-Spektren (ATR) vom flüssigen HMDSO-Präkursor und von einer exemplarischen pp-HMDSO-Beschichtung aus dem Modellreaktor. Zur besseren Darstellung und Zuordnung der Banden sind diese in einem Bereich der höheren Wellenzahlen (A) und im Fingerprintbereich (B) mit angepasster Skalierung von Ordinate und Abszisse aufgeteilt. Hinweise: $t_{\text{plasma}} = 5 \text{ min}$, Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.	55
Abbildung 19: IR-Spektren (Transmission) von drei ähnlich dicken pp-Beschichtungen aus dem Modellreaktor, unter Variation der Rezeptur. Zur besseren Darstellung und Zuordnung der Banden sind diese in einem Bereich der höheren Wellenzahlen (A) und im Fingerprintbereich (B) mit angepasster Skalierung von Ordinate und Abszisse aufgeteilt. Hinweise: $t_{\text{plasma}} = 5 \text{ min}$ (bzw. 7,5 min für pp-HMDSO/O ₂ , P_{max}), Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.	57
Abbildung 20: Auswertung von FTIR-Spektren (Transmission) der drei pp-Beschichtungstypen aus dem Modellreaktor, unter Variation der Beschichtungszeit t_{plasma} bzw. der resultierenden Schichtdicke d . Es wurden die relativen Flächen (Kurvenintegrale) für die charakteristische Si-(CH ₃) _n -Bande (A) und die Si-O-R ₂ -Bande (B) erfasst.	58
Abbildung 21: Auswertung von FTIR-Spektren (Transmission) der drei pp-Beschichtungstypen aus dem Modellreaktor, unter Variation der Beschichtungszeit t_{plasma} bzw. der resultierenden Schichtdicke d . Es wurden die prozentualen Anteile der relativen Flächen (Kurvenintegrale) für ausgewählte Banden erfasst (A, B & C). Zudem wurde die Position dieser Banden im Spektrum bestimmt (D). Hinweise: Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend.	59

- Abbildung 22: H₂O-Tropfenkonturanalyse an einer hydrophoben pp-HMDSO-Schicht mit $3/5 P_{\max}$ (A) und einer nicht-hydrophoben pp-HMDSO/O₂-Schicht mit P_{\max} (B), zur Bestimmung der statischen Kontaktwinkel am Dreiphasenpunkt (C). Hinweise: $t_{\text{plasma}} = 5$ min (bzw. 7,5 min für pp-HMDSO/O₂, P_{\max}), Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend..... 61
- Abbildung 23: 20-fache Versuchswiederholung (Reproduktionstests) zur Bestimmung der gemittelten Abscheideraten (A) und statischer H₂O-Kontaktwinkel (B) der pp-HMDSO-Schichten aus dem Modellreaktor. Hinweise: $t_{\text{plasma}} = 5$ min, Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend. 62
- Abbildung 24: Auswertung von FTIR-Spektren (Transmission) der pp-HMDSO-Schicht aus den Reproduktionstests am Modellreaktor. Es wurde die Position ausgewählter Banden im Spektrum bestimmt (A) und die relativen Flächen (Kurvenintegrale) für ausgewählte Banden erfasst (B). Hinweise: $t_{\text{plasma}} = 5$ min, Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend. 63
- Abbildung 25: Stegträger (A) und Scheibenträger (B), jeweils mit Wafer-Substrat zur Beschichtung und Ermittlung der Abscheideraten AR_{mittel} (C). Die Versuchswiederholungen dienen zur Visualisierung der Reproduktions- bzw. Unsicherheitsbereiche. Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{plasma}} = 5$ min, Substrat(-träger) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend. 64
- Abbildung 26: Scheibenförmiger Substratträger mit beschichtetem 4-Zoll-Wafer (A) aus dem Modellreaktor und Bestimmung der lokalen Abscheideraten durch das Tastschnittverfahren (B). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{plasma}} = 5$ min, Substrat(-Trägerscheibe) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend. 65
- Abbildung 27: Lokale Schichtdicken (A) am scheibenförmigen Substratträger mit beschichtetem 4-Zoll-Wafer aus dem Modellreaktor. Damit verbunden ist die ortsgenaue Auswertung von FTIR-Spektren (Transmission) der Beschichtung an den entsprechenden Stellen (Substrat-Einschubrichtung x und Substrathöhe bzw. Höhe zwischen Reaktorboden und -decke y = 75 mm). Es wurden die Positionen (B), die relativen Flächen bzw. Kurvenintegrale (C) und die prozentualen Anteile der relativen Flächen (D) für ausgewählte Banden im Spektrum bestimmt (D). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{plasma}} = 5$ min, Substrat(-Trägerscheibe) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend..... 66
- Abbildung 28: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen mit unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen (Setup 1 & 2, siehe Legende). Das Wafer-Substrat (20 mm · 20 mm) war auf einem Substratträger (Steg) befestigt, dessen Dicke zwischen den Einzelversuchen durch zusätzliches Trägermaterial erhöht wurde. AR_{mittel} wurde als Funktion der Substratposition bestimmt (Änderung des Abstandes zu den Elektroden durch das Trägermaterial). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{plasma}} = 5$ min, Stegträger mittig auf Arbeitselektrode. 68

Abbildung 29: Gemittelte Abscheideraten aus einer Versuchsreihe mit konstanter Elektrodenkonfiguration (Setup 1, siehe Legende). Das Wafer-Substrat (20 mm · 20 mm) war auf einem Substraträger (Steg) befestigt, dessen Dicke zwischen den Einzelversuchen durch zusätzliches Trägermaterial erhöht wurde. AR_{mittel} wurde als Funktion der Substratposition bestimmt (Änderung des Abstandes zu den Elektroden durch das Trägermaterial). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5$ min, Stegträger mittig auf GND-Elektrode.	69
Abbildung 30: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen (A & B) mit unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen (Setup 1 in A & Setup 2 in B; siehe Legende). Das Wafer-Substrat (20 mm · 20 mm) war auf einem Substraträger (Steg) befestigt, dessen Position (Abstand zu den Elektroden) zwischen den Einzelversuchen variiert wurde. AR_{mittel} wurde als Funktion der Substratposition bestimmt (Änderung des Abstandes zu den Elektroden durch Verschiebung des Stegträgers). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5$ min.	71
Abbildung 31: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen (A & B) mit unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen (Setup 1 in A & Setup 2 in B; siehe Legende). Das Wafer-Substrat (20 mm · 20 mm) war auf einem Substraträger (Steg) befestigt, dessen Dicke zwischen den Einzelversuchen durch zusätzliches Trägermaterial erhöht wurde. AR_{mittel} wurde als Funktion der Substratposition bestimmt (Änderung des Abstandes zu den Elektroden durch das Trägermaterial). Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5$ min, Stegträger mittig zwischen den Elektroden.	72
Abbildung 32: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen mit unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen (Setup 1 & 2; siehe Legende). Das Wafer-Substrat (40 mm · 20 mm) war seitlich an einem Substraträger (Steg) befestigt. AR_{mittel} wurde als Funktion der seitlichen Position bestimmt. Hinweise: Reine pp-HMDSO-Schicht, $t_{\text{Plasma}} = 5$ min, Stegträger mittig zwischen den Elektroden.	73
Abbildung 33: 2D-elektrostatische Simulationsplots zur Darstellung der E-Feldstärke (A & C) und des elektrischen Potentialverlaufes φ (B & D) zwischen GND- und Arbeitselektrode. Durch den 50 mm langen Substraträger (gestrichelte Markierung) wird entweder die Arbeitselektrode (A & B) oder die GND-Elektrode (C & D) teilweise verdeckt, wodurch die Verläufe von Potential und Feldstärke beeinflusst werden.	74
Abbildung 34: Auswertung der 2D-elektrostatischen Simulationsplots zur Darstellung der E-Feldstärke (A) und des elektrischen Potentialverlaufes φ (B) für unterschiedlich dicke Substraträger an der GND-Elektrode (Analogie zur experimentellen Bestimmung der Abscheideraten in Abbildung 29). Die Auswertung der Simulationsplots erfolgte an der 20 mm breiten Substratoberfläche, welche sich im Spalt gegenüber der Arbeitselektrode befindet (Markierung in Abbildung 33 C).	75
Abbildung 35: Lineares Wachstum der Schichtdicken d (A) und Verlauf der gemittelten Abscheideraten AR_{mittel} (B) als Funktion der Beschichtungsdauer t_{Plasma} für zwei pp-HMDSO/O ₂ -Schichten mit unterschiedlichem O ₂ -Eingangsvolumenstrom $\dot{V}(\text{O}_2)$. Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins (x = 90 mm & y = 80 mm, rechtsseitig auf Träger).	79

Abbildung 36: Temperaturmessung am Substratträger, im Reaktorkonzept für die industrielle Fertigung (A), zur Abschätzung der thermischen Plasma-Einwirkung unterschiedlicher Rezepturen/Prozessparameter und Beschichtungszeiten t_{Plasma} (B). Hinweise: Temperaturerfassung immer rund 2,5 min (Spül- und Belüftungszeit) nach der Plasmabeschichtung.	80
Abbildung 37: Gemittelte Abscheideraten AR_{mittel} für fünf pp-Schichten aus dem Fertigungsreaktor mit unterschiedlich eingebrachter Leistung P und unterschiedlichem O_2 -Eingangsvolumenstrom $\dot{V}(O_2)$ (A). H_2O -Tropfenkonturanalyse an den fünf Beschichtungen mit unterschiedlicher Rezeptur (B). Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, rechtsseitig auf Träger). Hinweise zur Fertigungsreaktor-Rezeptur: $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$.	81
Abbildung 38: Auswertung der FTIR-Spektren (Transmission) von zwei ausgewählten pp-Beschichtungstypen aus dem Fertigungsreaktor, unter Variation der Beschichtungszeit t_{Plasma} bzw. der resultierenden Schichtdicke d . Es wurden die relativen Flächen (Kurvenintegrale) für die charakteristische $Si-(CH_3)_n$ -Bande und die $Si-O-R_2$ -Bande erfasst (A). Zudem wurden die Positionen der ausgewählten Banden im jeweiligen Spektrum aller fünf untersuchten Schichttypen erfasst ($t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$) (B). Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, rechtsseitig auf Träger).	82
Abbildung 39: Gemittelte Abscheideraten aus zwei Versuchsreihen (A & B) mit unterschiedlicher Position und Geometrie der Substratträger (siehe Legende). Das Wafer-Substrat ($20 \text{ mm} \cdot 20 \text{ mm}$) war auf einem Substratträger ($270 \text{ mm} \cdot 120 \text{ mm}$) befestigt, dessen Position (z-Richtung: Abstand zu den Elektrodensegmenten) zwischen den Einzelversuchen variiert wurde (A). Zudem wurde lokal die Dicke des Trägers durch zusätzliches Material erhöht (B). Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, beidseitig auf Träger). Hinweise zur Fertigungsreaktor-Rezeptur: $P = 450 \text{ W}$, $\dot{V}(O_2) = 100 \text{ sccm}$, $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$.	83
Abbildung 40: Modellversuch zur Beschichtung eines Substrates im Fertigungsreaktor ohne Leiterplattenmagazin (A). Bestimmung der gemittelten Abscheideraten AR_{mittel} am unteren y-Randbereich des Substrates (B). Hinweise zur Fertigungsreaktor-Rezeptur, zum Substrat und Beschichtungsort: $P = 450 \text{ W}$, $\dot{V}(O_2) = 100 \text{ sccm}$, $t_{\text{Plasma}} = 5 \text{ min}$; Si-Wafer rechtsseitig auf Träger.	85
Abbildung 41: Konzept zur Herstellung und zum Aufbau der untersuchten mehrlagigen Schutzschichtverbunde. Der zudosierte O_2 -Volumenstrom $\dot{V}(O_2)$ wird schrittweise reduziert (Gradient). Die drei Gradientenschichten (A, B & C) unterscheiden sich in den Prozesszeiten der jeweiligen Schritte/Rezepturen (a, b, c & 1-10). Für tiefergehende Untersuchungen wurde Gradientenschicht C teilweise ($1/3$ & $2/3$) und komplett ($3/3$) abgeschieden. Hinweise: Vollständige Rezepturen im Anhang.	86
Abbildung 42: REM-Aufnahmen von drei beschichteten Si-Wafern zur Abbildung der inneren Schicht-Morphologie und zur Ermittlung der Schichtdicken mittels Querschnittaufnahmen. Gradientenschicht C wurde hierzu teilweise ($1/3$ in A & $2/3$ in B) und komplett ($3/3$ in C) abgeschieden. Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins ($x = 90 \text{ mm}$ & $y = 80 \text{ mm}$, rechtsseitig auf Träger).	87

Abbildung 43: IR-Spektrenausschnitt (Transmission) von drei unterschiedlich dicken pp-Beschichtungen aus dem Fertigungsreaktor zur Darstellung der Si-(CH ₃) _n -Bande (A). Gradientenschicht C wurde hierzu teilweise (1/3 & 2/3) und komplett (3/3) abgeschieden. Zudem wurden die prozentualen Anteile der relativen Flächen (Kurvenintegrale) für ausgewählte Banden erfasst (B). Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer in Position 4 des Leiterplattenmagazins (x = 90 mm & y = 80 mm, rechtsseitig auf Träger). ...	88
Abbildung 44: H ₂ O-Tropfenkonturanalyse (A) an beschichteten Si-Wafern und Testboards mit FR4-Basismaterial sowie REM-Aufnahme (B) eines beschichteten Testboards. Gradientenschicht C wurde hierzu teilweise (1/3 & 2/3) und komplett (3/3) abgeschieden. Hinweise zum Substrat und Beschichtungsort: Si-Wafer (x = 90 mm & y = 80 mm) und Testboards (mittig) in Position 4 des Leiterplattenmagazins (rechtsseitig auf Träger).	89
Abbildung 45: LIM-Aufnahmen eines unbeschichteten Mäandertestboards vor der H ₂ S- und SO ₂ -Schadgasauslagerung (A) und nach der Auslagerung (B & C).....	90
Abbildung 46: LIM-Aufnahmen eines beschichteten Mäandertestboards (A) nach der Schadgasauslagerung. Visualisierung auffälliger Bereiche durch 200-fache (B) und 1500-fache optische Vergrößerung (C). Hinweise zum Beschichtungsort: Testboard mit Gradientenschicht C aus Leiterplattenposition 4 (Substrat rechtsseitig und mittig auf Träger).....	91
Abbildung 47: REM-Aufnahmen einer beschichteten Leiterbahn nach der Schadgasauslagerung (A, B & C). Hinweise zum Beschichtungsort: Testboard mit Gradientenschicht C aus Leiterplattenposition 4 (Substrat rechtsseitig und mittig auf Träger).	92
Abbildung 48: REM-Aufnahmen einer beschichteten Leiterbahn nach der Schadgasauslagerung mit seitlicher (A) und oberflächiger Betrachtung (B). Hinweise zum Beschichtungsort: Testboard mit Gradientenschicht C aus Leiterplattenposition 4 (Substrat rechtsseitig und mittig auf Träger).....	93
Abbildung 49: Bestimmung der prozentualen Widerstandsänderungen pp-beschichteter sowie ungeschützter und lackierter Testboards mit mäanderförmiger Leiterbahn, nach der Auslagerung in einer 20 ppm H ₂ S-Atmosphäre (A). Widerstandsänderungen der Testboards mit Gradientenschicht A-C aus drei Positionen des Leiterplattenträgermagazins nach einer Auslagerung in 1 ppm H ₂ S und 10 ppm SO ₂ (B). FTIR-Spektren (ATR) im Fingerprintbereich vor und nach der Auslagerung von Gradientenschicht C in H ₂ S/SO ₂ -Gas (C). Widerstandsänderungen der Testboards mit pp-Schichten aus dem Modellreaktor (D). Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin/Fertigungsreaktor: Testboards rechtsseitig und mittig auf Träger. Hinweise zum Beschichtungsort im Modellreaktor: Substrat(-Trägersteg) mittig auf Arbeitselektrode, GND-Elektrode gegenüberliegend. ...	94
Abbildung 50: Verlauf der LSV-Messungen an drei Testboards mit pp-Gradientenschicht C (aus Position 8 des Leiterplattenmagazins) und an einem unbeschichteten Testboard (Referenzprobe) zur exemplarischen Darstellung des OCP-Werts und des Bereiches 400 mV über diesem Wert (A). Betrag des Korrosionsstromes I (OCP + 400 mV) für Testboards mit pp-Gradientenschichten von Typ A, B und C und für unbeschichtete Referenzproben (B). Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin/Fertigungsreaktor: Je drei Testboards (Nr. 1, 2 und 3) rechtsseitig und mittig auf den Trägern in Position 4, 6 und 8 des Leiterplattenmagazins.	97

Abbildung 51: Verlauf der LSV-Messungen an drei Testboards mit PU-Alkydharzlack (A) und mit Silikonharzlack (B) sowie einem unbeschichteten Testboard (Referenzprobe).....	98
Abbildung 52: Verlauf der LSV-Messungen an Testboards mit pp-Gradientenschicht C – ohne und mit Vorbeanspruchung im Einzelgastest (H ₂ S) oder im Zweikomponenten-Schadgas-test (H ₂ S und SO ₂) – sowie an einem unbeschichteten Testboard (Referenzprobe) ohne Schadgas-Vorbeanspruchung (A). Betrag des Korrosionsstromes I (OCP + 300 mV) für Testboards mit pp-Gradientenschichten von Typ A, B und C – jeweils ohne und mit Vorbeanspruchung im H ₂ S-Einzelgastest – (B). Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin/Fertigungsreaktor: Je zwei/drei Testboards (Nr. 1, 2 und 3) rechtsseitig und mittig auf den Trägern in Position 4 des Leiterplattenmagazins.	99
Abbildung 53: Oberflächenwiderstände am D-Kamm beschichteter IPC-Testboards (Gradientenschicht A) während einer 40/93-Auslagerung (B). Es wurde der Mittelwert aus je 4 Boards gebildet. Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin: Testboards rechtsseitig und mittig auf Träger.	100
Abbildung 54: Oberflächenwiderstände am D-Kamm von beschichteten IPC-Testboards während einer 60/95-Auslagerung als Folgeprüfung nach Temperaturschocktests (A). Mikroskopaufnahmen ungeschützter Proben nach Abschluss der Auslagerungen (B & C). Hinweise zum Beschichtungsort im Leiterplattenmagazin: Testboards rechtsseitig und mittig auf Träger.	101
Abbildung 55: LIM-Aufnahmen von ausgelagerten IPC-Testboards (D-Kammstrukturen) mit PU-Alkydharzlack (A), Silikonharzlack (B) und pp-Gradientenschicht C (C) nach Temperaturschocks und dem 60/95-Test (50 V DC).....	102
Abbildung 56: Teilabschnitt der Gaslanzenreihen (A) mit Gasaustrittsöffnungen/Bohrungen (B). Pro Lanze sind neun Bohrungen (konisch, 30 mm Abstand und 1 mm Durchmesser) zum Substrat hin ausgerichtet. Zur Entkopplung einer elektrischen Leitung zwischen dem Reaktorgehäuse und den Lanzen sind diese durch Steckschraubverbindungen vom Typ QSL der Firma FESTO AG & CO. KG sowie durch nichtleitende Schlauchstücke isolierend montiert.....	134
Abbildung 57: Konzept einer Elektrode im Reaktor (A) und im demontierten Zustand (B), deren Temperatur im Betrieb potenziell mit einem durchströmenden Kühlmedium eingestellt werden könnte.	134
Abbildung 58: Parasitäre Beschichtung einer metallischen Innenwandung (Kammertür) der Plasmakammer (A) sowie unerwünschte Abplatzungen und Niederschlag sichtbarer Partikel auf dem Werkstückträger (B).....	134
Abbildung 59: Skizzierte Platzierung sowie Ausrichtung der Substrate und Substratträger im Reaktor (A). Als Träger der Substrate (Wafer etc.) wurden im Fertigungsreaktor 2 mm starke Platten aus FR4-Basismaterial (B) verwendet, deren Fläche sich an Realbaugruppen (C).	137
Abbildung 60: Abhängigkeit der Eigenschaften und Schutzwirkung einer plasmapolymerten Beschichtung von Anlagen-, Verfahrens- und Prozessparametern.....	138

Abbildung 61: FTIR-Spektren (ATR) vom flüssigen HMDSO-Präkursor und von jeweils einer exemplarischen pp-HMDSO-Beschichtung aus dem Modellreaktor sowie aus dem Reaktor-konzept für die industrielle Fertigung. Zur besseren Darstellung und Zuordnung der Banden sind diese in einem Bereich der höheren Wellenzahlen (A) und im Fingerprint-bereich (B) mit angepasster Skalierung von Ordinate und Abszisse aufgeteilt.....	140
Abbildung 62: Schematisches Fließbild des Schadgas-Prüfstandes auf Basis eines WK3-340/70-Systems und Berechnungsmethode der – am Bedienfeld einzugebenden – Schadgas-Volu-menströme $\dot{V}_{\text{ein}}(i)$ zum Erreichen der geforderten Prüfgaskonzentrationen $c_{\text{soll}}(i)$	141

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Etablierte pp-Funktionsschichten und ihre Anwendungsbereiche nach dem Stand der Technik.	19
Tabelle 2: Klassifizierungsmöglichkeit der Präkursor- und Prozessgase entsprechend ihres jeweiligen chemischen Reaktionsverhaltens und Angabe einiger Beispiele [74].....	25
Tabelle 3: Rahmenbedingungen thermohydrolytischer Materialbelastungsprüfungen in einem Konstantklima mit warmer oder heißer Luftfeuchtigkeit ohne Wasserkondensation.....	46
Tabelle 4: Rahmenbedingungen der Materialbelastungsprüfung in einem Konstantklima mit warmer Luftfeuchtigkeit und korrosiv-wirkenden Schadgasen.	47
Tabelle 5: Vor- und Nachteile der etablierten Elektronikschutzschichten (Lacke und Parylene) sowie der hier vorgestellten siliziumbasierten plasmapolymere Schutzschichtsysteme (Gradientenschichten).....	109
Tabelle 6: Hersteller- und Modelltypangaben zu den Komponenten der Steuer- und Regelungstechnik sowie den verfahrenstechnischen Komponenten mit ihren Bezeichnungen gemäß des R&I-Fließschemas der ND-Plasmaanlage.	133
Tabelle 7: Übersicht der Prozess-/Einstellparameter am Fertigungsreaktor zur Erstellung von verfahrenstechnischen Rezepturen mit automatisiertem Ablauf.	135
Tabelle 8: Rezepturen zur Beschichtung im Modellreaktor.	136
Tabelle 9: Rezepturen zur Beschichtung und Oberflächenbehandlung im Fertigungsreaktor.	136
Tabelle 10: Zusatzangaben der polierten und z. T. PVD-metallisierten Wafer (Silizium $525 \pm 25 \mu\text{m}$, p-Dotierung, $\langle 100 \rangle +/ - 0,5^\circ$ Orientierung) von derselben Bezugsquelle (Si-MAT - SILICON MATERIALS E. K.). Die pp-Schichten wurden nur auf den polierten Seiten der Wafer (rückseitig geätzt) abgeschieden.	137
Tabelle 11: Bezugsquellen und Zusatzangaben der Testboards.	137
Tabelle 12: Bezugsquelle und Reinheit der verwendeten Gase sowie der festen und flüssigen Feinchemikalien.	138
Tabelle 13: Übersicht und Darstellung sog. lokalisierter Normalschwingungen bzw. Schwingungsmoden (bezogen auf funktionelle Gruppen und Einzelbindungen innerhalb eines Moleküls) am Beispiel einer funktionellen Gruppe i (wie etwa $=\text{CH}_2$) [154]*). ..	139
Tabelle 14: Verwendete Betriebsparameter des FTIR-Spektrometers vom Typ LUMOS und Detailinformationen zu den aufgenommenen Spektren.	140

Literaturverzeichnis

- [1] Der Neue Brockhaus: Lexikon und Wörterbuch in fünf Bänden und einem Atlas. 5: Sie - Z, 7. Auflage, Mannheim, Brockhaus, 1991.
- [2] C. Flammer, „Corporate social responsibility and shareholder reaction: the environmental awareness of investors“, Bd. 56, Nr. 3, S. 758–781, 2013.
- [3] R. Schueller, „Creep corrosion on lead-free printed circuit boards in high sulfur environments“, SMTA Int. Conf. Orlando, FL, S. 643–654, 2007.
- [4] M. Cole u. a., „Harsh environment impact on resistor reliability“, SMTA Int., 2010.
- [5] M. Suppa und W. Peters, Schutzlacke für elektronische Baugruppen: Anwendungsgebiete, Anforderungsprofile, Merkmale, Verarbeitung, 2. Auflage, Lackwerke Peters GmbH & Co. KG, 2010.
- [6] 31. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen). Bundesrepublik Deutschland, 2001.
- [7] J. P. Seymour, Y. Elkasabi, H. Chen, J. Lahann, und R. Daryl, „The insulation performance of reactive parylene films in implantable electronic devices“, Bd. 30, Nr. 31, S. 6158–6167, 2010.
- [8] R. Heicks, „Fachvortrag Parylenebeschichtung: Dauerhafte Versiegelung elektronischer Baugruppen mit extremen Anforderungen“, Heicks Parylene Coat. GmbH, 2014.
- [9] S. Bouaidat, B. Winther-Jensen, S. F. Christensen, und J. Jonsmann, „Plasma-polymerized coatings for bio-MEMS applications“, Sensors Actuators, A Phys., Bd. 110, Nr. 1–3, S. 390–394, 2004.
- [10] A. Kubo, T. Homma, und Y. Murao, „An SiO₂ film deposition technology using tetraethylorthosilicate and ozone for interlayer metal dielectrics“, J. Electrochem. Soc., Bd. 143, Nr. 5, S. 1769–1773, 1996.
- [11] F. R. F. Fracassi, R. d’Agostino, F. Palumbo, E. Angelini, S. Grassini, „Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals“, Surf. Coatings Technol., Bd. 174–175, S. 720–724, 2003.
- [12] D. B. T. Mascagni u. a., „Corrosion resistance of 2024 aluminum alloy coated with plasma deposited a-C:H:Si:O films“, Mater. Res., Bd. 17, Nr. 6, S. 1449–1465, 2014.
- [13] F. Eder, M. Maleika, und R. Zrenner, „Vorrichtung zur Plasmabeschichtung und Verfahren zum Beschichten einer Platine“, WO 2015/193030 A1, Siemens AG, 2015.
- [14] G. Vogel, „Creeping corrosion of copper on printed circuit board assemblies“, in 27th European Symposium on reliability of electron devices, failure physics and analysis (ESREF), 2016.
- [15] G. Vogel, „Corrosive gas tests on electronic components and modules“, Siemens AG, 2017.
- [16] J. Franke, „Produktionsprozesse in der Elektronik PRIDE 1 & 2“, Vorlesungsunterlagen, Erlangen, 2015.

-
- [17] G. Vogel, „Creeping corrosion of copper on printed circuit board assemblies“, Microelectron. Reliab., Bd. 64, S. 650–655, 2016.
- [18] S. Schmitt, „Einfluß von Betauung und Feuchteadsorption auf die Zuverlässigkeit elektronischer Baugruppen“, Dissertation, Technische Universität München, 1999.
- [19] R. Matuala, „Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver“, J. Phys. Chem. Ref. Data, Bd. 8, Nr. 4, S. 1147–1298, 1979.
- [20] D. J. Griffiths, Introduction to electrodynamics. Upper Saddle River, N.J, 1999.
- [21] S. A. Patil, „A review of issues related to copper etchant“, IOSR J. Eng., Bd. 4, Nr. 7, S. 40–43, 2014.
- [22] C. F. Coombs, „Printed circuits handbook“, 6th editio. New York: McGraw-Hill, 2008.
- [23] C. W. Miller und P. C. Laberge, „Surface characterization of the copper–epoxy adhesion interface from production printed circuit boards“, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces Film., Bd. 7, Nr. 3, S. 1818–1822, 1989.
- [24] L. L. Shreir, G. T. Burstein, und R. A. Jarman, „Corrosion“, 3. Auflage, Oxford & Boston, Butterworth-Heinemann, 1994.
- [25] „Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions (ISO 8044:2015), trilingual version EN ISO 8044:2015“. Deutsches Institut für Normung e.V., 2015.
- [26] M. R. Werner und W. R. Fahrner, „Review on materials, microsensors, systems and devices for high-temperature and harsh-environment applications“, IEEE Trans. Ind. Electron., Bd. 48, Nr. 2, S. 249–257, 2001.
- [27] G. Vogel, „Die Korrosion von Kupfer durch verschiedene Schadgase und Schadgas-Gemische“, in Elektronische Baugruppen und Leiterplatten - EBL, 2012.
- [28] T. T. M. Tran, C. Fiaud, E. M. M. Sutter, und A. Villanova, „The atmospheric corrosion of copper by hydrogen sulphide in underground conditions“, Corros. Sci., Bd. 45, Nr. 12, S. 2787–2802, 2003.
- [29] H. Conseil, M. S. Jellesen, und R. Ambat, „Contamination profile of printed circuit board assemblies in relation to soldering types and conformal coating“, in Eurocorr, 2014.
- [30] V. Verdingovas, M. S. Jellesen, und R. Ambat, „Solder flux residues and humidity-related failures in electronics: Relative effects of weak organic acids used in no-clean flux systems“, J. Electron. Mater., Bd. 44, Nr. 4, S. 1116–1127, 2015.
- [31] D. Schöpe, „Untersuchungen zur Oberflächenreinigung und -aktivierung im Niederdruckplasma sowie deren Eignung für elektronische Baugruppen“, Technische Hochschule Nürnberg, Georg Simon Ohm, 2018.
- [32] S. G. Im und K. K. Gleason, „Solvent-free modification of surfaces with polymers: The case for initiated and oxidative chemical vapor deposition (CVD)“, AIChE J., Bd. 57, Nr. 2, S. 276–285, 2011.
- [33] F. Legein, A. Vanlandeghem, und P. Martens, „Method for the application of a conformal nanocoating by means of a low pressure plasma process“, Patent US 2012/0308762 A1, 2012.
- [34] J. Noordegraaf, „Conformal coating using parylene polymers“, Med. Device Technol., Bd. 8, Nr. 1, S. 14–20, 1997.

-
- [35] L. Baker, Y. Yun, und C.-L. Hsueh, „ALD/Parylene multi-layer thin film stack“, Patent US 2017/0159178 A1, HZO Inc., 2017.
- [36] M. Fuchs, K. Heuser, R. Pätzold, und M. Schild, „Parylene coating and method for the production thereof“, Patent WO 2007/003502 A2, Siemens AG, 2007.
- [37] G. E. Loeb, M. J. Bak, E. M. Schmidt, und M. Salcman, „Parylene as a Chronically Stable, Reproducible Microelectrode Insulator“, IEEE Trans. Biomed. Eng., Bd. BME-24, Nr. 2, S. 121–128, 1977.
- [38] V. Muhrer, „Persönliche Mitteilung“, 2018.
- [39] S. et al. Zhao, „Biocompatible organic/inorganic composite film packaging for implantable retinal prosthesis“, in Proceedings of the 13th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2018.
- [40] X. Xie, L. Rieth, S. Merugu, P. Tathireddy, und F. Solzbacher, „Plasma-assisted atomic layer deposition of Al₂O₃ and parylene C bi-layer encapsulation for chronic implantable electronics“, Appl. Phys. Lett., Bd. 101, Nr. 9, S. 1–6, 2012.
- [41] G. Maggioni, A. Campagnaro, S. Carturan, und A. Quaranta, „Dye-doped parylene-based thin film materials: Application to luminescent solar concentrators“, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Bd. 108, S. 27–37, 2013.
- [42] A. K. Sharma und H. Yasuda, „Effect of glow discharge treatment of substrates on parylene-substrate adhesion“, J. Vac. Sci. Technol., Bd. 21, Nr. 4, S. 994–998, Nov. 1982.
- [43] P. M. Martin, Hrsg., „Handbook of deposition technologies for films and coatings“, 3. Auflage, Amsterdam, Elsevier Ltd., 2009.
- [44] F. Ntourmas, „Untersuchungen zur atmosphärischen Plasmapolymerisation metall-organischer Funktionsschichten für die Energietechnik“, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2018.
- [45] H. Hofmann und J. Spindler, „Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik“, 3. Auflage, München, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014.
- [46] R. A. Haefer, „Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie“. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1987.
- [47] C. J. Brinker und G. W. Scherer, „Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing“. Academic Press Inc., 1990.
- [48] J. M. Zeigler und F. W. G. Fearon, Hrsg., „Silicon-based polymer science: A comprehensive resource“, 1. Auflage, Washington. D.C. American Chemical Society, 1989.
- [49] F. Eder, „Neue Konzepte für funktionelle Beschichtungen durch strukturgebende Verfahren“, Dissertation, Universität Ulm, 2008.
- [50] F. Eder und N. Hüsing, „Mesoporous silica layers with controllable porosity and pore size“, Appl. Surf. Sci., Bd. 256S, S. 18–21, 2009.
- [51] A. M. Wróbel, M. R. Wertheimer und R. D’Agostino, „Plasma-polymerized organo-silicones and organometallics“, in Plasma deposition, treatment, and etching of polymers, San Diego, Academic Press Inc., S. 164–255, 1990.

-
- [52] K. Seshan, Hrsg., „Handbook of thin-film deposition processes and techniques: Principles, methods, equipment and applications“, 2. Auflage, New York, William Andrew Publishing, 2002.
- [53] I. Langmuir, „Oscillations in Ionized Gases“, Proc. Natl. Acad. Sci., Bd. 14, Nr. 8, S. 627–637, 1928.
- [54] L. Tonks und I. Langmuir, „A general theory of the plasma of an arc“, Phys. Rev., Bd. 34, Nr. 6, S. 876–922, 1929.
- [55] S. Wald, „Optimierung und Bewertung plasmapolymerer Barrierschichten durch einen alternierenden Aufbau im Rolle-zu-Rolle PECVD-Verfahren“, Dissertation, Universität Bremen, 2015.
- [56] U. Stroth, „Plasmaphysik - Phänomene, Grundlagen, Anwendungen“, 1. Auflage, Vieweg + Teupner Verlag, 2011.
- [57] D. Thiry, S. Konstantinidis, J. Cornil, und R. Snyders, „Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review“, Thin Solid Films, Bd. 606, S. 19–44, 2016.
- [58] U. Stroth, „Plasmaphysik - Phänomene, Grundlagen, Anwendungen“, 2. Auflage, Vieweg + Teupner Verlag, 2011.
- [59] W. M. Itano *et al.*, „Bragg Diffraction from crystallized ion plasmas“, Science, Bd. 279, Nr. 5351, S. 686–689, 1998.
- [60] T. M. O’Neil, „Experiments with nonneutral plasmas“, AIP Conf. Proc., Bd. 1721, 2016.
- [61] F. Anderegg, „Correlations in trapped plasma“, World Sci. Rev., Nr. 2, S. 1–14, 2015.
- [62] W. Behm, „Investigation of plasma processes and their influence on the composite properties of polypropylene coated by means of plasma polymerisation“, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen RWTH Aachen, 2015.
- [63] H. Conrads und M. Schmidt, „Plasma generation and plasma sources“, Plasma Sources Sci. Technol., Bd. 9, Nr. 4, S. 441–454, 2000.
- [64] K. Bahroun, „Process development for deposition of stretchable barrier layers on PET by means of plasma polymerisation“, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen RWTH Aachen, 2016.
- [65] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, und N. Gherardi, „Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology; status and challenges for thin film deposition“, Plasma Process. Polym., Bd. 9, Nr. 11–12, S. 1041–1073, 2012.
- [66] R. Foest, F. Adler, F. Sigeneger, und M. Schmidt, „Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition“, Surf. Coatings Technol., Bd. 163, Nr. 164, S. 323–330, 2003.
- [67] D. J. Economou, „Pulsed plasma etching for semiconductor manufacturing“, J. Phys. D. Appl. Phys., Bd. 47, Nr. 30, S. 27, 2014.
- [68] M. Quirk und J. Serda, „Semiconductor manufacturing technology“, 1. Auflage, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001.

-
- [69] F. Zhang, B. Lee, und M. Howlader, „Comprehensive investigation of sequential plasma activated Si / Si bonded interfaces for nano-integration on the wafer scale“, Nanotechnology, Bd. 21, Nr. 13, 2010.
- [70] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristan, J. Desmaison, und P. Leprince, „Atmospheric pressure plasmas: a review“, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc., Bd. 61, Nr. 1, S. 2–30, 2006.
- [71] O. V. Penkov, M. Khadem, W. S. Lim, und D. E. Kim, „A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing“, J. Coatings Technol. Res., Bd. 12, Nr. 2, S. 225–235, 2015.
- [72] C. Regula, T. Lukasczyk, J. Ihde, T. Fladung, und R. Wilken, „Corrosion protection of metal surfaces by atmospheric pressure plasma jet treatment“, Prog. Org. Coatings, Bd. 74, Nr. 4, S. 734–738, 2012.
- [73] C. Regula, J. Ihde, U. Lommatzsch, und R. Wilken, „Corrosion protection of copper surfaces by an atmospheric pressure plasma jet treatment“, Surf. Coat. Technol., Bd. 205, S. S355–S358, 2011.
- [74] H. Yasuda, „Plasma polymerization“, Orlando, Academic Press, 1985.
- [75] H. K. Yasuda, „Plasma polymerization and plasma treatment“, J. Appl. Sci. Appl. Polym. Symp. 38, S. 236, 1984.
- [76] H. K. Yasuda, „IV-2 – Glow discharge polymerization“, in Thin Film Processes, S. 361–398, 1978.
- [77] R. K. Sadhir und H. E. Saunders, „Plasma polymerization: A new process for electronics“, 1985 EIC 17th Electr. Insul. Conf., S. 282–287, 1985.
- [78] N. Morosoff, „An Introduction to Plasma Polymerization“, in Plasma deposition, treatment, and etching of polymers, R. D’Agostino, Hrsg. San Diego: Academic Press Inc., S. 1–84, 1990.
- [79] C. A. Deckert, „V-1 – Chemical etching“, in Thin Film Processes, S. 401–496, 1978.
- [80] G. Odian, „Principles of Polymerization“, 4. Auflage, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [81] H. P. Schreiber, M. R. Wertheimer, und A. M. Wrobel, „Corrosion protection by plasma-polymerized coatings.“, Thin Solid Films, Bd. 72, Nr. 3, S. 487–493, 1980.
- [82] S. Kurosawa *et al.*, „Detection of deposition rate of plasma-polymerized films by quartz crystal microbalance“, Thin Solid Films, Bd. 374, Nr. 2, S. 262–267, 2000.
- [83] S. Kurosawa, B.-G. Choi, J.-W. Park, H. Aizawa, K.-B. Shim, und K. Yamamoto, „Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films“, Thin Solid Films, Bd. 506–507, S. 176–179, 2006.
- [84] M. J. Shenton und G. C. Stevens, „Surface modification of polymer surfaces: Atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments“, J. Phys. D. Appl. Phys., Bd. 34, Nr. 18, S. 2761–2768, 2001.
- [85] M. C. Kim und C.-P. Klages, „One-step process to deposit a soft super-hydrophobic film by filamentary dielectric barrier discharge-assisted CVD using HMCTSO as a precursor“, Surf. Coatings Technol., Bd. 204, Nr. 4, S. 428–432, 2009.

-
- [86] M. Takachi, H. Yasuoka, K. Ohdaira, T. Shimoda, und H. Matsumura, „A novel patterning technique using super-hydrophobic PTFE thin films by Cat-CVD method“, *Thin Solid Films*, Bd. 517, Nr. 12, S. 3622–3624, 2009.
- [87] V. Rouessac *et al.*, „Fluorine-Free Superhydrophobic Microstructured Films Grown by PECVD“, *Chem. Vap. Depos.*, Bd. 17, Nr. 7–9, S. 198–203, 2011.
- [88] K. Alam und M. Humayun, „Silica nano-particulate coating having self-cleaning and antireflective properties for PV modules“, 2018 IEEE 21st Int. Multi-Topic Conf., S. 1–5, 2018.
- [89] G. Clarotti *et al.*, „Modification of the biocompatible and haemocompatible properties of polymer substrates by plasma-deposited fluorocarbon coatings“, *Biomaterials*, Bd. 13, Nr. 12, S. 832–840, 1992.
- [90] K. Vasilev, J. Cook, und H. J. Griesser, „Antimicrobial surfaces for biomedical devices“, *Expert Rev. Med. Devices*, Bd. 6, Nr. 5, S. 553–567, 2009.
- [91] F. Eder, W. Gehringer, D. Haje, M. Maleika, und H. Tischer, „Method and device for coating inside surfaces of pipes, and use of a miniaturised plasma coating nozzle“, Patent WO 2015/067614 A1, Siemens AG, 2015.
- [92] N. Morgan, „Atmospheric pressure dielectric barrier discharge; chemical and biological applications“, *Int. J. Phys. Sci.*, Bd. 4, Nr. 13, S. 885–892, 2009.
- [93] M. Laroussi, „Low temperature plasma-based sterilization: Overview and state-of-the-art“, *Plasma Process. Polym.*, Bd. 2, Nr. 5, S. 391–400, 2005.
- [94] E. M. Liston, L. Martinu, und M. R. Wertheimer, „Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review“, *J. Adhes. Sci. Technol.*, Bd. 7, Nr. 10, S. 1091–1127, 1993.
- [95] C. Vautrin-UL, C. Boisse-Laporte, N. Benissad, A. Chausse, P. Leprince, und R. Messina, „Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection“, *Prog. Org. Coatings*, Bd. 38, Nr. 1, S. 9–15, 2000.
- [96] K. Donnelly, D. P. Dowling, T. P. O’Brien, A. O’Leary, und T. C. . Kelly, „Comparison of diamond-like carbon films deposited from 40 kHz and 13.56 MHz r.f. plasmas“, *Diam. Relat. Mater.*, Bd. 5, Nr. 3–5, S. 445–447, 1996.
- [97] L. Eykens, K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, und B. Van der Bruggen, „Coating techniques for membrane distillation: An experimental assessment“, *Sep. Purif. Technol.*, Bd. 193, S. 38–48, 2018.
- [98] F. Khelifa u. a., „A multilayer coating with optimized properties for corrosion protection of Al“, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 3, Nr. 31, S. 15977–15985, 2015.
- [99] A. D. Jadhav, N. P. Padture, E. H. Jordan, M. Gell, P. Miranzo, und E. R. Fuller, „Low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineered microstructures“, *Acta Mater.*, Bd. 54, Nr. 12, S. 3343–3349, 2006.
- [100] U. Lommatzsch, D. Pasedag, A. Baalmann, G. Ellinghorst, und H. E. Wagner, „Atmospheric pressure plasma jet treatment of polyethylene surfaces for adhesion improvement“, *Plasma Process. Polym.*, Bd. 4, Nr. SUPPL.1, S. 1041–1045, 2007.
- [101] R. Brandenburg, „Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments“, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Bd. 26, 2017.

-
- [102] A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, und R. F. Hicks, „The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources“, IEEE Trans. Plasma Sci., Bd. 26, Nr. 6, S. 1685–1694, 1998.
- [103] M. Laroussi und T. Akan, „Arc-free atmospheric pressure cold plasma jets: A review“, Plasma Process. Polym., Bd. 4, Nr. 9, S. 777–788, 2007.
- [104] M. Laroussi und X. Lu, „Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications“, Appl. Phys. Lett., Bd. 87, Nr. 11, S. 1–3, 2005.
- [105] T. G. Klämpfl *et al.*, „Cold atmospheric air plasma sterilization against spores and other microorganisms of clinical interest“, Appl. Environ. Microbiol., Bd. 78, Nr. 15, S. 5077–5082, 2012.
- [106] M. Vleugels, G. Shama, X. T. Deng, E. Greenacre, T. Brocklehurst, und M. G. Kong, „Atmospheric plasma inactivation of biofilm-forming bacteria for food safety control“, IEEE Trans. Plasma Sci., Bd. 33, Nr. 2 II, S. 824–828, 2005.
- [107] P. Förnsel, „Method for removing at least one inorganic layer from a component“, Patent WO 2005/117507 A2, Plasmatrete GmbH, 2005.
- [108] H. Abourayana, P. Dobbyn, und D. Dowling, „Enhancing the mechanical performance of additive manufactured polymer components using atmospheric plasma pre-treatments“, Plasma Process. Polym., Bd. 15, Nr. 3, S. 10, 2018.
- [109] „Barrierebeschichtungen durch in-line fähige Plasma-Jet-Verfahren bei Atmosphärendruck zum selektiven Schutz elektronischer Komponenten (Protect-Select) Schlussbericht“, Bremen, 2010.
- [110] F. Eder, M. Maleika, und F. Ntourmas, „APACHE-Teilvorhaben (Schlussbericht): Langzeitstabile Hydrophobe Schichten für die Energietechnik durch innovative umweltfreundliche Atmosphärendruck-Plasma-Jet-Technik“, 2016.
- [111] Y.-L. Kuo und K.-H. Chang, „Atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO_x films for improved corrosion resistant properties of AZ31 magnesium alloys“, Surf. Coatings Technol., Bd. 283, S. 194–200, 2015.
- [112] S. E. Babayan *et al.*, „Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet“, Plasma Sources Sci. Technol., Bd. 10, S. 573–578, 2001.
- [113] S. Pekárek, „Non-thermal plasma ozone generation“, Acta Polytech., Bd. 43, Nr. 6, S. 47–51, 2003.
- [114] R. Greger, J. Palmers, und A. Vanlandeghem, „Plasma polymer coatings“, Patent EP 1289681 A1, Europlasma NV, 2000.
- [115] G. Leising, J. Stahr, F. Haring, Z. Ping, und G. Nauer, „Method for coating blanks for the production of printed circuit boards (PCB)“, Patent US 2008/0032109 A1, 2008.
- [116] R. D’Agostino, D. L. Flamm, und O. Auciello, „Plasma deposition, treatment, and etching of polymers: the treatment and etching of polymers“, Boston, Academic Press, 1990.
- [117] T. Jensen und R. Lasky, „Challenges toward implementing a halogen-free PCB assembly process“, in IPC APEX EXPO Conference Proceedings, S. 1–5, 2006.

-
- [118] P. Forster et al., „Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing“, Clim. Chang. 2007 Phys. Sci. Basis. Contrib. Work. Gr. I to Fourth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang. Cambridge Univ. Press, S. 129, 2007.
- [119] S. Iordanova und I. Koleva, „Optical emission spectroscopy diagnostics of inductively-driven plasmas in argon gas at low pressures“, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc., Bd. 62, Nr. 4, S. 344–356, 2007.
- [120] N. Hershkowitz und R. A. Breun, „Diagnostics for plasma processing (etching plasmas)“, Rev. Sci. Instrum., Bd. 68, Nr. 1, S. 880–885, 1997.
- [121] K. C. Thompson, E. L. Antonsen, M. R. Hendricks, B. E. Jurczyk, M. Williams, und D. N. Ruzic, „Experimental test chamber design for optics exposure testing and debris characterization of a xenon discharge produced plasma source for extreme ultraviolet lithography“, Microelectron. Eng., Bd. 83, Nr. 3, S. 476–484, 2006.
- [122] C. Bichler, T. Kerbstadt, H.-C. Langowski, und U. Moosheimer, „Plasma-modified interfaces between polypropylene films and vacuum roll-to-roll coated thin barrier layers“, Surf. Coatings Technol., Bd. 112, Nr. 1–3, S. 373–378, Feb. 1999.
- [123] H. Chatham, „Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates“, Surf. Coatings Technol., Bd. 78, Nr. 1–3, S. 1–9, 1996.
- [124] M. Deilmann, „Silicon oxide permeation barrier coating and sterilization of PET bottles by pulsed low-pressure microwave plasmas“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- [125] F. Legein, P. Martens, und E. Rogge, „Surface coatings“, Patent WO 2014/026967 A2, Europlasma NV, 2014.
- [126] M. P. Baier, „Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung (PE-CVD) von Multifunktions-schichten aus dem Precursorensystem Hexamethyldisiloxan/Sauerstoff“, Dissertation, Universität Stuttgart, 2016.
- [127] L.-Q. Xia, T.-H. Lim, F. Gaillard, und E. Yieh, „Surface treatment of C-doped SiO₂ film to enhance film stability during O₂ ashing“, Patent US 6465372 B1, Applied Materials Inc., 2002.
- [128] L. Körner, „Diffusion barrier coatings for polymer containers processed by plasma enhanced chemical vapor deposition“, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2010.
- [129] H. Boenig, „Fundamentals of plasma chemistry and technology“, Lancaster, 1988.
- [130] H. Cheng, M. Xiao, G. Sankar Lal, T. R. Gaffney, C. Zhou, und J. Wu, „Precursors for depositing silicon-containing films and methods for making and using same“, Patent US 8.129.555 B2, Air Products and Chemicals Inc., 2019.
- [131] D. L. Smith, „Controlling the plasma chemistry of silicon nitride and oxide deposition from silane“, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., Bd. 11, Nr. 4, S. 1843–1850, 1993.
- [132] M. Hirooka, I. Shunichi, J. Hanna, und I. Shimizu, „Formation of deposited film“, Patent US 4.657.777, Canon Kabushiki Kaisha, 1987.
- [133] H. J. Emeléus und K. Stewart, „The oxidation of the silicon hydrides“, J. Chem. Soc., S. 1182–1189, 1935.

-
- [134] M. R. Alexander, F. R. Jones, und R. D. Short, „Radio-Frequency Hexamethyldisiloxane Plasma Deposition: A Comparison of Plasma- and Deposit-Chemistry“, *Plasmas Polym.*, Bd. 2, Nr. 4, S. 277–300, 1997.
- [135] M. Walther, M. Heming, und M. Spallek, „Multilayer barrier coating system produced by plasma-impulse chemical vapor deposition (PICVD)“, *Surf. Coatings Technol.*, Bd. 80, Nr. 1–2, S. 200–202, 1996.
- [136] H. Yasuda und T. Hirotsu, „Critical evaluation of conditions of plasma polymerization“, *J Polym Sci Polym Chem Ed*, Bd. 16, Nr. 4, S. 743–759, 1978.
- [137] G. F. Leu, „Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Volumenprozesse in einem mikrowellenangeregten Hexamethyldisiloxan/Sauerstoff/Argon- Beschichtungs-plasma“, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, 2009.
- [138] I. Retzko, „Pulsplasma polymerisation von Acetylen, Ethylen, 1,3-Butadien und Styrol: Spektroskopische Charakterisierung, Alkalimetalldotierung und elektrische Leitfähigkeit der dünnen Schichten“, Dissertation, FU Berlin, 2001.
- [139] H. K. Yasuda, „Plasma Polymerisation and Plasma Treatment“, Academic Press, 1984.
- [140] R. Dahlmann, „Pulsed high-power plasmas for the synthesis of nanostructured functional layers“, online verfügbar unter: <https://www.ikv-aachen.de/en/research/coordinated-research-projects/sfb-tr87/>, 2018.
- [141] M. Gebhard, „Plasma-enhanced atomic layer deposition of binary metal oxides as gas barrier layers on polymers“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2017.
- [142] A. Grüniger, A. Bieder, A. Sonnenfeld, P. R. von Rohr, U. Müller, und R. Hauert, „Influence of film structure and composition on diffusion barrier performance of SiO_x thin films deposited by PECVD“, *Surf. Coatings Technol.*, Bd. 200, Nr. 14–15, S. 4564–4571, 2006.
- [143] E. Angelini, R. D’Agostino, F. Fracassi, S. Grassini, und F. Rosalbino, „Surface analysis of PECVD organosilicon films for corrosion protection of steel substrates“, *Surf. Interface Anal.*, Bd. 34, Nr. 1, S. 155–159, 2002.
- [144] Y. Mao, B. Guo, D. Nie, und D. Mombello, „Tarnish testing of copper-based alloys coated with SiO₂-like films by PECVD“, *Plasma Sci. Technol.*, Bd. 16, Nr. 5, S. 486–490, 2014.
- [145] E. Angelini, S. Grassini, und M. Parvis, „Silver artefacts: Plasma deposition of SiO_x protective layers and tarnishing evolution assessment“, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, Bd. 45, Nr. 5, S. 334–340, 2010.
- [146] B. Jacoby u. a., „Abscheidung, Charakterisierung und Anwendung von Plasma-Polymerschichten auf HMDSO-Basis“, *Vak. Forsch. und Prax.*, Bd. 18, Nr. 4, S. 12–18, 2006.
- [147] J. Otto, J. Segner, und V. Paquet, „Plasma CVD method of producing a gradient layer“, Patent US 5643638A, Schott AG, 1997.
- [148] „DIN 19227 (Teil 1): Graphische Symbole und Kennbuchstaben für die Prozess-leittechnik“, Deutsches Institut für Normung e.V., 1993.
- [149] F. Utzmann, F. Eder, und B. J. M. Etzold, „Protective coating for electronic assemblies against environmental influences - a high throughput low pressure plasma process for in-line integration“, in 82nd Annual Conference of the DPG and DPG Spring Meeting, 2018.

-
- [150] G. Sluder und D. E. Wolf, Digital Microscopy, 4. Auflage, Elsevier Science, 2013.
- [151] A. Schulz, D. Herrmann, F. Kessler, J. Schneider, M. Walker, und U. Schumacher, „Detection and identification of pinholes in plasma-polymerised thin film barrier coatings on metal foils“, Surf. Coatings Technol., Bd. 200, Nr. 1-4 SPEC. ISS., S. 213–217, 2005.
- [152] R. Höller, „Hydrophobe Beschichtungssysteme für Rohrbündel“, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen RWTH Aachen, 2014.
- [153] G. Laroche, J. Fitremann, und N. Gherardi, „FTIR-ATR spectroscopy in thin film studies: The importance of sampling depth and deposition substrate“, Appl. Surf. Sci., Bd. 273, S. 632–637, 2013.
- [154] M. Hesse, H. Meier, und B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 9. Auflage, Stuttgart & New York, Georg Thieme Verlag, 2016.
- [155] H. Günzler und H.-U. Gremlich, „IR-Spektroskopie“, 4. Auflage, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [156] M. Milosevic, „Internal Reflection and ATR Spectroscopy“, Appl. Spectrosc. Rev., Bd. 39, Nr. 3, S. 365–384, 2004.
- [157] C. H. Hamann und W. Vielstich, „Elektrochemie“, 4. Auflage, Weinheim, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [158] H. Chen, J. Zhang, Y. Bai, Y. Luo, L. Ran, und Q. Jiang, „Experimental retrieval of the effective parameters of metamaterials based on a waveguide method Experimental retrieval of the effective parameters of metamaterials based on a waveguide method“, Opt. Express, 2007.
- [159] E. Portuguez, A. Alzina, P. Michaud, D. Hourlier, und A. Smith, „Study of the contact and the evaporation kinetics of a thin water liquid bridge between two hydrophobic plates“, Adv. Mater. Phys. Chem., Bd. 7, S. 99–112, 2017.
- [160] F. Eder, „Betriebsinterne Unterlagen“, Siemens AG, 2016.

Anhang

ND-Plasmaanlagenkomponenten und einstellbare Prozessparameter

Tabelle 6: Hersteller- und Modelltypangaben zu den Komponenten der Steuer- und Regelungstechnik sowie den verfahrenstechnischen Komponenten mit ihren Bezeichnungen gemäß des R&I-Fließschemas der ND-Plasmaanlage.

Bezeichnung	Hersteller	Modell
Steuerung		
IPC mit HMI	SIEMENS AG	SIMATIC IPC227D
Dezentrales Peripheriesystem	SIEMENS AG	ET 200S
Verfahrenstechnik		
13,56 MHz Genertor	DRESSLER® HF-TECHNIK GMBH	Cesar™ Generator 1310
40 kHz Generator	ADVANCED ENERGY INDUSTRIES INC.	PE-1000 AC Plasma Power Source
FRC-01 und FRC-02	BRONKHORST HIGH-TECH B.V.	mini Cori-Flow™ M14V10I
FRC-03 bis FRC-07	VÖGTLIN INSTRUMENTS GMBH	red-y smart series GSC
HK-01	HILLESHEIM GMBH	HS
HK-03 bis HK-04	TYCO THERMAL CONTROLS LLC	ISOPAD heating tape IT-ITW/SS
Matchbox 1	ADVANCED ENERGY INDUSTRIES INC.	LM-1.25K
Matchbox 2	DRESSLER® HF-TECHNIK GMBH	Variomatch VM 1000 A
P-01	EBARA CORP.	EV-S100N
PIC-01	THYRACONT VACUUM INSTRUMENTS GMBH	VSP63D
S-01	DOW-KEY MICROWAVE CORP.	Switch, SPDT 402-2301
V-01 bis V-07	BÜRKERT GMBH & Co. KG	Typ 6013 00134244
V-08 bis V-10	SWAGELOK COMPANY	SS-6BK-MM-1C
V-11 bis V-13	VAT GROUP AG	Reihe 264
V-14	VAT GROUP AG	Reihe 61534-KHCC
W-01	TERMOTEK GMBH	Eco-Series E900-16748

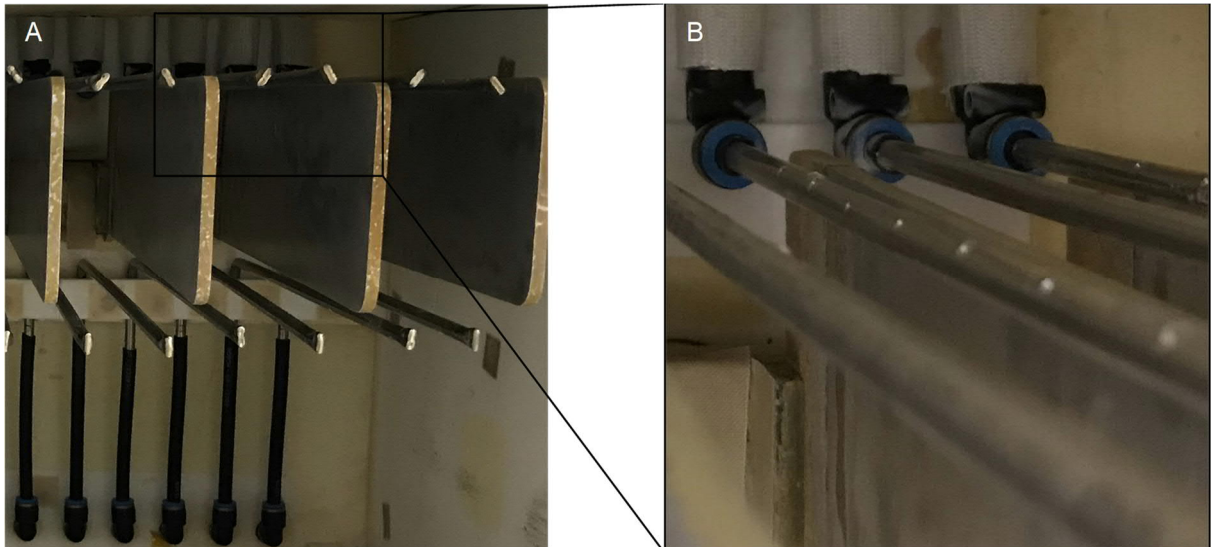


Abbildung 56: Teilabschnitt der Gaslanzenreihen (A) mit Gasaustrittsöffnungen/Bohrungen (B). Pro Lanze sind neun Bohrungen (konisch, 30 mm Abstand und 1 mm Durchmesser) zum Substrat hin ausgerichtet. Zur Entkopplung einer elektrischen Leitung zwischen dem Reaktorgehäuse und den Lanzen sind diese durch Steckschraubverbindungen vom Typ QSL der Firma FESTO AG & Co. KG sowie durch nichtleitende Schlauchstücke isolierend montiert.

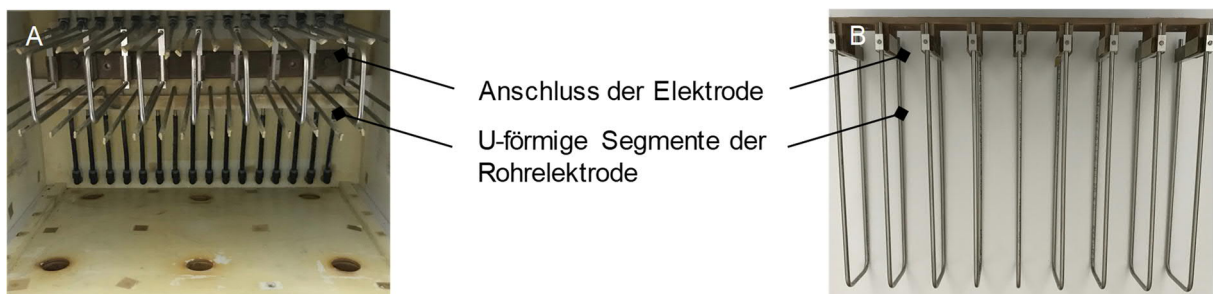


Abbildung 57: Konzept einer Elektrode im Reaktor (A) und im demontierten Zustand (B), deren Temperatur im Betrieb potenziell mit einem durchströmenden Kühlmedium eingestellt werden könnte.

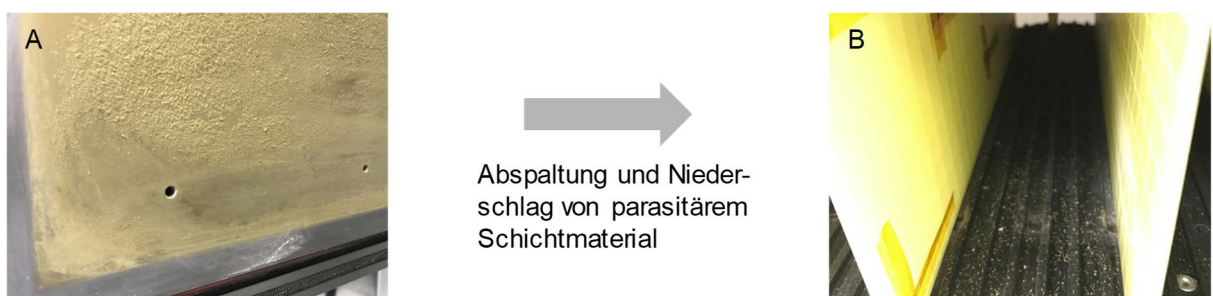


Abbildung 58: Parasitäre Beschichtung einer metallischen Innenwandung (Kammertür) der Plasmakammer (A) sowie unerwünschte Abplatzungen und Niederschlag sichtbarer Partikel auf dem Werkstückträger (B).

Tabelle 7: Übersicht der Prozess-/Einstellparameter am Fertigungsreaktor zur Erstellung von verfahrenstechnischen Rezepturen mit automatisiertem Ablauf.

Prozessparameter	Formelzeichen	Zustand/Größen (Bereiche)	Einheit	Anmerkung
Druckverhältnisse				
Basisdruck	p_B	1 bis 100	[Pa]	Beim Erreichen von p_B beginnt die Gaseinspeisung
Prozessdruck	p_P	1 bis 100	[Pa]	während Plasmaprozess
Gasströmung				
Einspeisung des Präkursors i	$\dot{m}_{\text{ein}}(i)$	Je 1 bis 25	[g h ⁻¹]	Zuleitungen in Mischstrecke über FRC-01 und FRC-02
Einspeisung der Prozessgase j	$\dot{V}_{\text{ein}}(j)$	Je 1 bis 250 ^{*)}	[sccm]	Zuleitungen in Mischstrecke über FRC-03 bis FRC-07
Gasauslässe der Plasmakammer	–	geöffnet oder geschlossen	–	Ventile V-11 bis V-13
Gaseinlässe der Plasmakammer	–	geöffnet oder geschlossen	–	Ventile V-08 bis V-10
Zeitdauer der Homogenisierung	t_H	1 bis beliebig	[s]	Durchströmung des Rezipienten vor Plasmaerzeugung
Zeitdauer der Spülzyklen	t_S	1 bis beliebig	[s]	Zyklusanzahl mit Spül- und Evakuierungsdauer wählbar
Temperaturen der Gaszuleitungen	$T_{g,\text{ein}}(i+j)$	RT bis 120	[°C]	Regelung mittels Heizkreise HK-01 bis HK-04
Plasmaerzeugung				
Anregungsfrequenz	f	40 k oder 13,56 M	[Hz]	Auswahl zwischen zwei Generatoren inkl Matchboxen
Plasmaleistung	P	1 bis 800 ^{**))}	[W]	CCP mittels Al-Elektrode
Zeitdauer des jew. Plasmaprozesses	t_{Plasma}	1 bis beliebig	[s]	Aktivieren, Ätzen oder Beschichten durch Plasma

*) experimentell ermittelt

**) Das erreichbare Maximum ist abhängig von Prozessdruck, Präkursor- und Prozessgaseinspeisung.

Verwendete Rezepturen

Tabelle 8: Rezepturen zur Beschichtung im Modellreaktor.

Parameter	pp-HMDSO/O ₂ , P _{max} = 125 W	pp-HMDSO/O ₂ , 3/5 P _{max}	pp-HMDSO, 3/5 P _{max}
p _B / Pa	10	10	10
p _P / Pa	10	10	10
\dot{m}_{ein} (HMDSO) / g h ⁻¹	3	3	3
\dot{V}_{ein} (O ₂) / sccm	60	60	–
t _H / min	1	1	1
t _S / min	2	2	2
f / Hz	40	40	40
P / W	125	75	75
t _p / min	1; 3; 5; 7,5 oder 10	1; 3; 5; 7,5 oder 10	1; 3; 5; 7,5 oder 10

Tabelle 9: Rezepturen zur Beschichtung und Oberflächenbehandlung im Fertigungsreaktor.

Parameter	800 W 100 sccm O ₂	450 W 250 sccm O ₂	450 W 100 - 10 sccm O ₂	200 W 0 sccm O ₂	Plasma- Aktivierung
p _B / Pa	5	5	5	5	5
p _P / Pa	25	25	25	25	25
\dot{m}_{ein} (HMDSO) / g h ⁻¹	25	25	25	25	–
\dot{V}_{ein} (N ₂) / sccm	10	10	10	10	–
\dot{V}_{ein} (O ₂) / sccm	100	250	10er-Schritt	–	100
t _H / min	0 oder 1	1	0 oder 1	0 oder 1	0 oder 1
t _S / min	2	2	2	2	2
f / Hz	40	40	40	40	40
P / W	800	450	450	200	450
t _p / min	3 oder 5	5	3; 5; 7,5 oder 10	3 oder 5	3

Verwendete Substrate

Tabelle 10: Zusatzangaben der polierten und z. T. PVD-metallisierten Wafer (Silizium $525 \pm 25 \mu\text{m}$, p-Dotierung, $\langle 100 \rangle + / - 0,5^\circ$ Orientierung) von derselben Bezugsquelle (Si-MAT-SILICON MATERIALS E. K.). Die pp-Schichten wurden nur auf den polierten Seiten der Wafer (rückseitig geätzt) abgeschieden.

Abkürzung	Metallisierung	Verwendung
Si-Wafer	ohne	LIM, REM, DSA, Profilometrie, FTIR (Transmission)
Si-Cu-Wafer	2. 600 nm Cu 1. 20 nm Ti (Haftvermittlung)	FTIR (ATR)

Tabelle 11: Bezugsquellen und Zusatzangaben der Testboards.

Bezeichnung	Bezugsquelle	Zusatzangaben
IPC-B-25A Testboards (Kammstruktur)	LEITERPLATTEN NORD GMBH	D-Kammstrukturen (Abbildung 5 auf Seite 12) wurden untersucht
IPC-B-25A-Boards chemisch verzinkt		
Schadgas-Testboards (Mäander)	HOFFMANN LEITERPLATTEN GMBH	technische Details nach VOGEL [27]

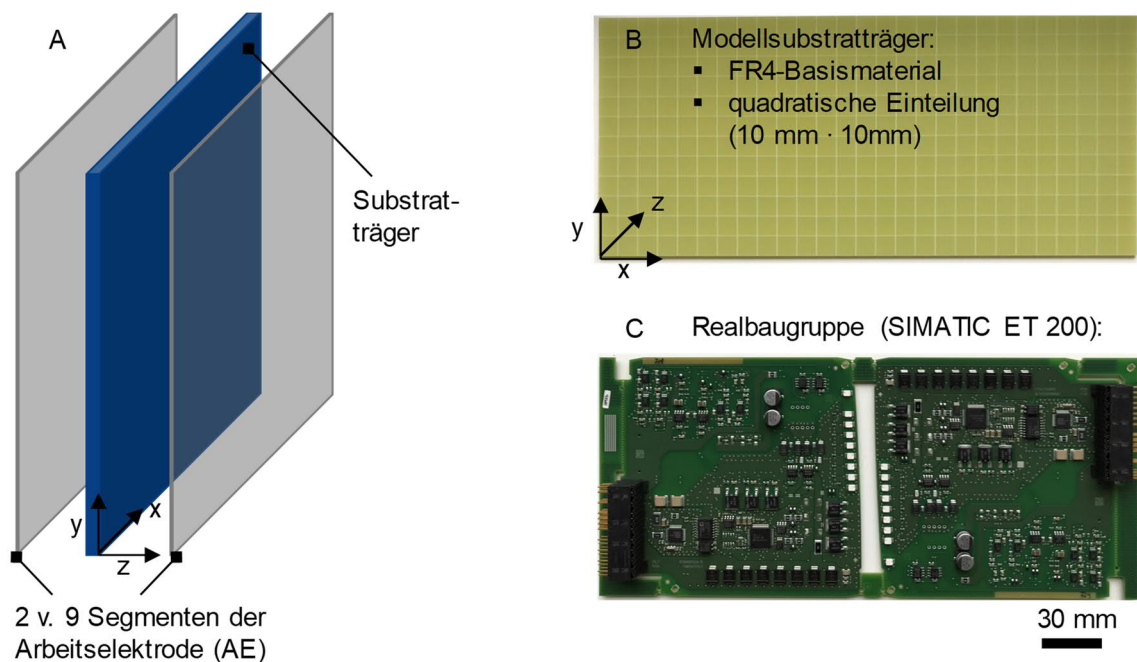


Abbildung 59: Skizzierte Platzierung sowie Ausrichtung der Substrate und Substratträger im Reaktor (A). Als Träger der Substrate (Wafer etc.) wurden im Fertigungsreaktor 2 mm starke Platten aus FR4-Basismaterial (B) verwendet, deren Fläche sich an Realbaugruppen (C).

Verwendete Chemikalien

Tabelle 12: Bezugsquelle und Reinheit der verwendeten Gase sowie der festen und flüssigen Feinchemikalien.

Bezeichnung	Summenformel	CAS-Nr.	Bezug	Reinheit
Aceton	$\text{CO}(\text{CH}_3)_2$	67-64-1	MERCK KGAA	$\geq 99,8\%$
HMDSO	$\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	107-46-0	ABCR GMBH	$\geq 99,9\%$
Natriumchlorid	NaCl	7647-14-5	MERCK KGAA	$\geq 99,0\%$
Sauerstoff	O_2	7782-44-7	LINDE AG	$\geq 99,999\%$
Schwefeldioxid in Stickstoff	5% SO_2 in N_2	7446-09-5	LINDE AG	jeweils $\geq 99,999\%$
Schwefelsäure	H_2SO_4	7664-93-9	FISHER SCIENTIFIC GMBH	95-97%
Schwefelwasserstoff in Stickstoff	0,5% H_2S in N_2	7783-06-4	LINDE AG	jeweils $\geq 99,999\%$
Stickstoff	N_2	7727-37-9	LINDE AG	$\geq 99,999\%$
VE-Wasser	H_2O	7732-18-5	MERCK KGAA	Klasse 2

Plasmaprozess und Schichteigenschaften

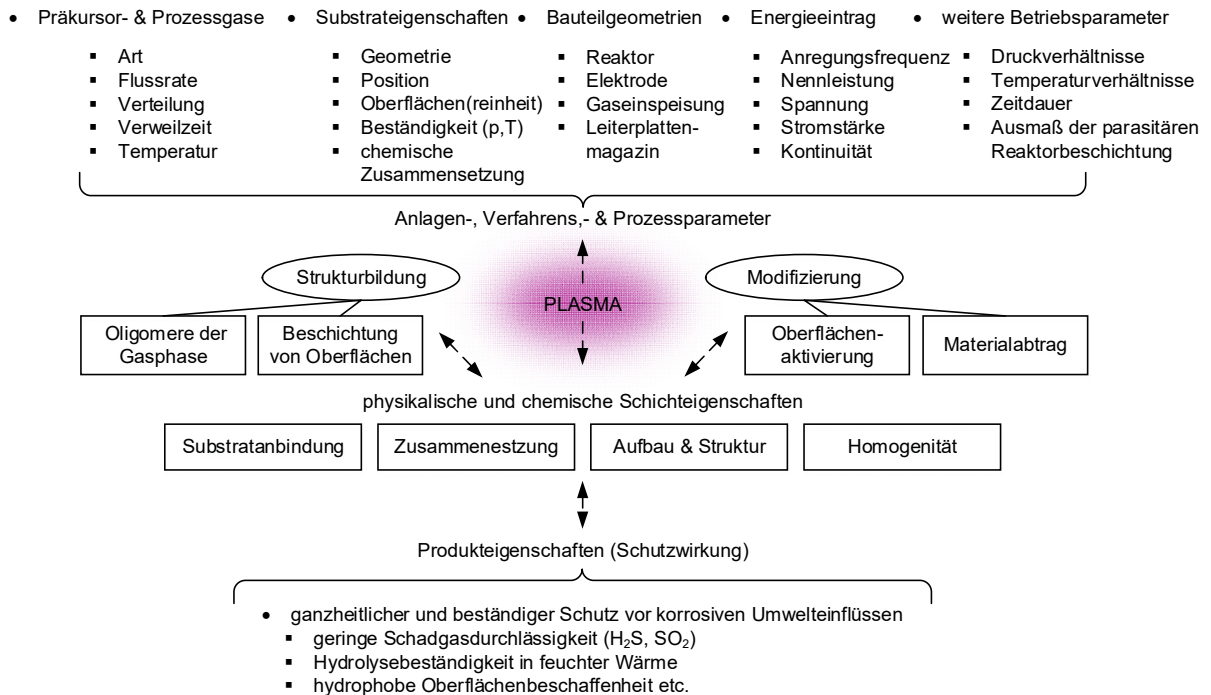
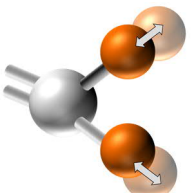
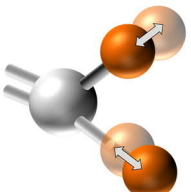
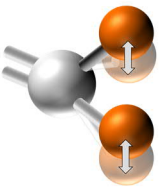
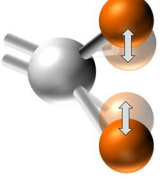
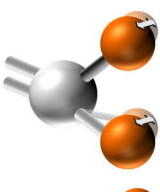
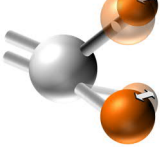


Abbildung 60: Abhängigkeit der Eigenschaften und Schutzwirkung einer plasmapolymeren Beschichtung von Anlagen-, Verfahrens- und Prozessparametern.

FIR-Spektroskopie

Tabelle 13: Übersicht und Darstellung sog. lokalisierter Normalschwingungen bzw. Schwingungsmoden (bezogen auf funktionelle Gruppen und Einzelbindungen innerhalb eines Moleküls) am Beispiel einer funktionellen Gruppe i (wie etwa =CH₂) [154]*).

Beschreibung	Symbol	Abbildung
Formen der Valenz- bzw. Streckschwingung		
Symmetrisch; sog. <i>stretching</i> (s)	$\nu_s(i)$	
Asymmetrisch (as)	$\nu_{as}(i)$	
Formen der Deformations- bzw. Beugeschwingung in der Molekülebene (in plane; ip)		
Schaukel- bzw. Pendelschwingung; sog. <i>rocking</i> (s)	$\delta_s(i)$	
Scher- bzw. Spreizschwingung; sog. <i>bending</i> (as)	$\delta_{as}(i)$	
Formen der Deformations- bzw. Beugeschwingung aus der Molekülebene heraus (out of plane; oop)		
Wipp- bzw. Kippschwingung; sog. <i>wagging</i> (s)	$\omega_s(i)$	
Torsions- bzw. Drehschwingung; sog. <i>twist</i> (as)	$\tau_{as}(i)$	

*) Formel zu Berechnung der Schwingungsmoden-Anzahl = $3 \cdot N - 6$ (mit N Atomen) für gewinkelte Molekülstrukturen und Schwingungsmoden-Anzahl = $3 \cdot N - 5$ für lineare Molekülstrukturen

Tabelle 14: Verwendete Betriebsparameter des FTIR-Spektrometers vom Typ LUMOS und Detailinformationen zu den aufgenommenen Spektren.

Parameter	Anmerkung
Messmodi	(Der Reflexionsmodus wurde nicht verwendet)
ATR-Modus	Ge-Kristall mit Anpressdruck von 1,3 N (mittlere Stärke)
Transmissionsmodus	polierte Si-Wafer als Substrat (unbeschichtete Ref.-Messung)
Spektren	
Wellenzahlbereich	600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}
Auflösung	≥ 16 Scans mit 2 cm^{-1} spektraler Auflösung
Bearbeitung	atmosphärische Kompensation und Grundlinienkorrektur durch Opus 7.5 sowie Darstellung mittels Origin 9.0

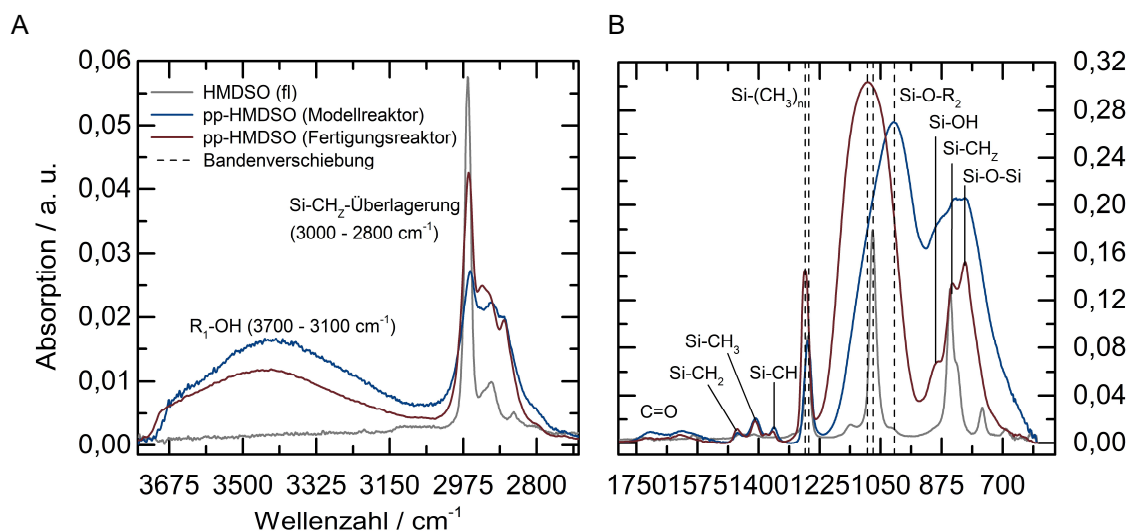
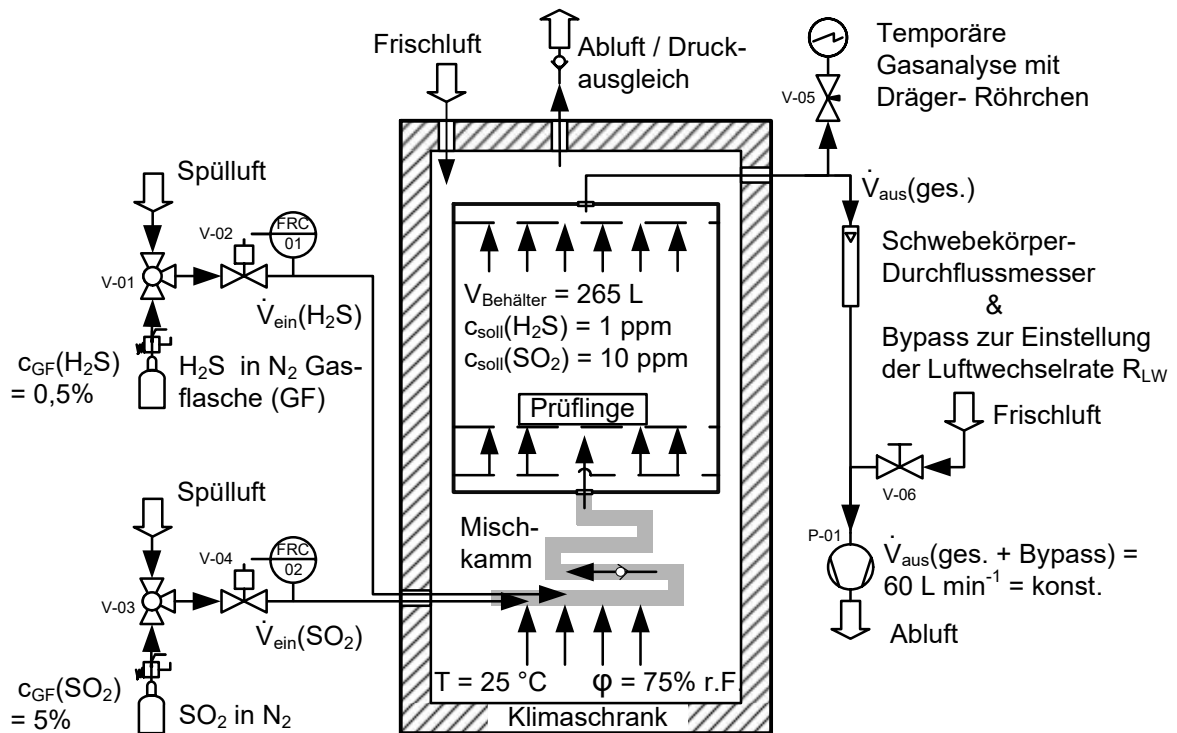


Abbildung 61: FTIR-Spektren (ATR) vom flüssigen HMDSO-Präkursor und von jeweils einer exemplarischen pp-HMDSO-Beschichtung aus dem Modellreaktor sowie aus dem Reaktorkonzept für die industrielle Fertigung. Zur besseren Darstellung und Zuordnung der Banden sind diese in einem Bereich der höheren Wellenzahlen (A) und im Fingerprintbereich (B) mit angepasster Skalierung von Ordinate und Abszisse aufgeteilt.

Schadgasprüfstand



Konstanter Stoffmengenstrom \dot{n}_i einer Komponente i (H_2S oder SO_2); ohne Verbrauch:

$$\dot{n}(i) = c(i) \cdot \dot{V}(i) = \text{konst.} \quad (8)$$

$$c_{\text{GF}}(i) \cdot \dot{V}_{\text{ein}}(i) = c_{\text{soll}}(i) \cdot \dot{V}_{\text{aus}}(\text{ges.}) \quad (9)$$

$$\dot{V}_{\text{aus}}(\text{ges.}) = R_{\text{LW}} \cdot V_{\text{Behälter}} \quad (10)$$

Luftwechselrate R_{LW} und $V_{\text{Behälter}}$ bekannt;

Eingangsstrom $\dot{V}_{\text{ein}}(i)$ als gesuchte Größe:

$$\dot{V}_{\text{ein}}(i) = \frac{c_{\text{soll}}(i) \cdot R_{\text{LW}} \cdot V_{\text{Behälter}}}{c_{\text{GF}}(i)} \quad (11)$$

Abbildung 62: Schematisches Fließbild des Schadgas-Prüfstandes auf Basis eines WK3-340/70-Systems und Berechnungsmethode der – am Bedienfeld einzugebenden – Schadgas-Volumenströme $\dot{V}_{\text{ein}}(i)$ zum Erreichen der geforderten Prüfgaskonzentrationen $c_{\text{soll}}(i)$.